

Die chemische Bindung in hochkoordinierten Übergangsmetallverbindungen

Dissertation

zur Erlangung des
Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Dipl.-Chem.
Moritz von Hopffgarten
aus Berlin

Marburg/Lahn, 2011

Vom Fachbereich Chemie der
Philipps-Universität Marburg (Hochschulkennziffer 1180)
als Dissertation angenommen am 17.09.2011

Erstgutachter: Prof. Dr. Gernot Frenking
Zweitgutachter: Prof. Dr. Peter Schwerdtfeger

Tag der mündlichen Prüfung: 23.09.2011

Vorwort

Die vorgelegte Dissertation wurde in der Zeit von Juli 2008 bis Juni 2011 unter der Leitung von Prof. Dr. Gernot Frenking am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Mein herzlichster Dank gebührt Prof. Dr. Gernot Frenking, einerseits für die interessante und herausfordernde Aufgabenstellung, andererseits für das exzellente Arbeitsumfeld, das er mir bot. Sehr froh war ich auch über die Möglichkeit, von Zeit zu Zeit mein eigentliches Arbeitsfeld der zinkreichen Übergangsmetallverbindungen zugunsten anderer interessanter Fragestellungen zu verlassen. Ihm sei auch herzlich dafür gedankt, mir von Januar bis März 2010 einen Forschungsaufenthalt an der University of Rajasthan in Jaipur zu gestatten.

Ich danke Prof. Dr. Roland A. Fischer, Timo Bollermann, Thomas Cadenbach, Kerstin Freitag, Dr. Christian Gemel und Mariusz Molon von der Ruhr-Universität Bochum für die umfangreiche und fruchtbare Zusammenarbeit, aus der unter anderem auch diese Dissertation entstanden ist.

Prof. Dr. Peter Schwerdtfeger danke ich dafür, dass er die kostbare Zeit seiner Aufenthalte an der Universität Marburg unter anderem damit verbringt, das Zweitgutachten zu dieser Arbeit anzufertigen.

Gerade in der Anfangsphase meiner Forschungen waren mir Diskussionen mit Dr. Ralf Tonner, Dr. Andreas Krapp (in Oslo), Dr. Israel Fernández und Dr. Robin Haunschildt eine große Hilfe. Insbesondere für die Möglichkeit des wissenschaftlichen Austauschs mit Ralf Tonner nach seiner Rückkehr nach Marburg sei ihm an dieser Stelle herzlich gedankt. Deepa Devarajan danke ich für hilfreiche Diskussionen zu den durchgeführten Energiedekompositionsanalysen.

Für technische Hilfestellungen gebühren Reuti und Martin C. Schwarzer Dank und Anerkennung. Insbesondere das von beiden entwickelte und von Martin gepflegte Skript ORBS-AT-GOP war eine große Hilfe bei der grafischen Darstellung zahlreicher Molekülorbitale.

Martin C. Schwarzer und Nicole Holzmann danke ich für die gute Atmosphäre im Büro. Gerda Jansonius danke ich von ganzem Herzen für ihre Unterstützung bei jeglicher Art von Formalkram.

Prof. Dr. Raj Kumar Bansal und Dr. Neelima Gupta danke ich für ihre Gastfreundschaft während meines Forschungsaufenthalts in Indien an der University of Rajasthan, Jaipur. Ich danke auch Prof. Dr. Basavajah und Prof. Dr. Mahapatra an der University of Hyderabad, Prof. Dr. Samuelson am Indian Institute of Science, Bangalore, sowie Prof. Dr. Jemmis und Dr. Datta am Indian Institute of Scientific Education and Research, Thiruvananthapuram, die mir und meiner Frau kurze Aufenthalte an ihren Instituten in dieser Zeit ermöglichten.

Ralf Tonner, Nicole Holzmann und meiner Frau danke ich für das Korrekturlesen verschiedener Teile dieser Dissertationsschrift. Meiner Frau und meinen Eltern danke ich außerdem für ihre Unterstützung und das mir entgegengebrachte Verständnis, besonders in der Zeit der Fertigstellung dieser Arbeit.

Moritz von Hopffgarten, im Juli 2011

Inhaltsverzeichnis

Tabellenverzeichnis	VI
Abbildungsverzeichnis	X
1 Einleitung	1
1.1 Moleküle mit hohen Koordinationszahlen	4
1.2 Vorarbeiten zur Bindungssituation in $[M(EH)_{12}]$	10
1.3 Vorarbeiten zur Bindungssituation in $[M(EH)_8]$	19
2 Fragestellung	25
3 Theoretische Grundlagen	27
3.1 Die quantenmechanische Energie eines Systems	27
3.2 Hartree-Fock-Näherung	28
3.3 Berechnung der Korrelationsenergie	31
3.3.1 Konfigurationswechselwirkung	32
3.3.2 Coupled Cluster	33
3.3.3 Störungstheorie	34
3.4 Dichtefunktionaltheorie	36
3.5 Relativistische Effekte	39
3.6 Basissätze und effektive Kernpotentiale	40
3.7 Geometrieoptimierung und Charakterisierung stationärer Punkte	42
3.8 Analyse der chemischen Bindung	44
3.8.1 Energiedekompositionsanalyse nach Morokuma und Ziegler	44
3.8.2 Atomare Partialladungen	46
3.8.3 Topologische Analyse der Elektronendichte nach Bader	47
3.8.4 Bindungsordnungen nach Wiberg	48
4 Verwendete Methoden	51
5 Ergebnisse und Diskussion	55

5.1	Ergebnisteil 1. Homoleptische Verbindungen mit den Koordinationszahlen 12 und 8	56
5.1.1	Neutrale Verbindungen $[M(ER)_{12}]$ mit der Koordinationszahl 12	56
5.1.1.1	Geometrien und Energien	56
5.1.1.2	Bindungsanalysen	60
5.1.1.3	Elektronenzählregeln in $[M(EH)_{12}]$	74
5.1.1.4	Vergleichende Einordnung	78
5.1.2	Geladene Verbindungen $[M(EH)_{12}]^q$	83
5.1.2.1	Geometrien	83
5.1.2.2	Bindungsanalysen	85
5.1.3	Verbindungen $[M(ER)_8]$ mit der Koordinationszahl 8	97
5.1.3.1	Energien	97
5.1.3.2	Bindungsanalysen	98
5.1.4	Fazit: Homoleptische Verbindungen mit den Koordinationszahlen 12 und 8	104
5.2	Ergebnisteil 2. Homoleptische Verbindungen mit den Koordinationszahlen 9 bis 11	107
5.2.1	Verbindungen $[M(ER)_9]$ mit der Koordinationszahl 9	107
5.2.1.1	Geometrien und Energien	107
5.2.1.2	Bindungsanalysen	109
5.2.2	Verbindungen $[M(ER)_{10}]$ mit der Koordinationszahl 10	122
5.2.2.1	Geometrien und Energien	122
5.2.2.2	Bindungsanalysen	124
5.2.3	Neutrale Verbindungen $[M(ER)_{11}]$ mit der Koordinationszahl 11	138
5.2.3.1	Geometrien und Energien	138
5.2.3.2	Bindungsanalysen	141
5.2.4	Fazit: Verbindungen mit den Koordinationszahlen 9 bis 11	152
5.3	Ergebnisteil 3. Die Verbindungen $[M(EH)_n]$ mit den größten Koordinationszahlen	156
5.3.1	Verbindungen mit Koordinationszahlen größer als 12	156
5.3.1.1	Geometrien	156
5.3.1.2	Bindungsanalysen von Verbindungen $[M(EH)_{14}]$	165
5.3.1.3	Bindungsanalysen von Verbindungen $[M(EH)_{13}]$	178
5.3.2	Fazit: Die Verbindungen $[M(EH)_n]$ mit den größten Koordinationszahlen	181
5.4	Ergebnisteil 4. Studien zu heteroleptischen Verbindungen	182

5.4.1	Die chemische Bindung in $[M(\text{ZnH})_{11}(\text{ZnX})]$ und $[M(\text{ZnX})_{12}]$. .	182
5.4.1.1	Geometrien und Energien	182
5.4.1.2	Bindungsanalysen	184
5.4.2	Zn/Cd-gemischte Verbindungen	189
5.4.2.1	Geometrien und Energien	189
5.4.2.2	Bindungsanalysen	192
5.4.3	Fazit: Studien zu heteroleptischen Verbindungen	199
5.5	Abschließende Bemerkungen zur EDA-NOCV	200
6	Ausblick	207
	Zusammenfassung	213
	Summary	216
	Literaturverzeichnis	221
A	Anhang	241
B	Kartesische Koordinaten	271

Tabellenverzeichnis

1.1	Experimentell bekannte zinkreiche Übergangsmetallverbindungen und Homologe	9
1.2	Vergleich der Kristallstrukturdaten von $[\text{Mo}(\text{ZnCp}^*)_3(\text{ZnMe})_9]$ mit berechneten Strukturen gewählter Modellverbindungen	11
1.3	Geometriedaten der I_h -symmetrischen Minima von $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$	11
1.4	Ergebnisse der Energiedekompositionsanalysen von $\text{M} + (\text{EH})_{12}$	17
1.5	Vergleich der Kristallstrukturen der experimentell bekannten Verbindungen $[\text{M}(\text{EMe})_4(\text{ECp}^*)_4]$ mit berechneten Strukturen	20
1.6	Berechnete Minimumstrukturen von $[\text{M}(\text{EH})_8]$	20
1.7	Ergebnisse der Energiedekompositionsanalysen von $\text{M} + (\text{ZnH})_8$	22
5.1	M–E-Abstände in den zwölfach koordinierten Verbindungen	58
5.2	Energien der Reaktionen $[\text{M}(\text{GaH})_6] + 12 \text{EH}_2 \rightarrow [\text{M}(\text{EH})_{12}] + 6 \text{GaH}_3$	59
5.3	Wiberg-Bindungsindizes der ikosaedrischen Verbindungen $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$	60
5.4	Ergebnisse der EDA-NOCV von $\text{M} + (\text{ZnH})_{12}$	64
5.5	Ergebnisse der EDA-NOCV von $\text{M} + (\text{CdH})_{12}$	65
5.6	Ergebnisse der EDA-NOCV von $\text{M} + (\text{HgH})_{12}$	66
5.7	Hirshfeld-Partialladungen der Verbindungen $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$	69
5.8	Ergebnisse der EDA und EDA-NOCV von $\text{M}(\text{EH})_{11} + \text{EH}$	72
5.9	Kernabstände und Wiberg-Bindungsindizes und Hirshfeld-Partialladungen von $[\text{Al}_{13}]^-$, $[\text{Pt}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$, $[\text{WAu}_{12}]$ sowie den Hexacarbonylkomplexen von Cr, Mo und W	79
5.10	Geometriedaten und Wiberg-Bindungsindizes der I_h -symmetrischen Minima von $[\text{M}(\text{EH})_{12}]^q$	84
5.11	Ergebnisse der EDA von $\text{M}^q + (\text{ZnH})_{12}$	88
5.12	Ergebnisse der EDA-NOCV von $\text{M}^q + (\text{ZnH})_{12}$	93
5.12	(Fortsetzung)	94
5.13	Energien der Reaktionen $[\text{M}(\text{GaH})_4] + 8 \text{EH}_2 \rightarrow [\text{M}(\text{EH})_8] + 4 \text{GaH}_3$	98
5.14	Wiberg-Bindungsindizes der Verbindungen $[\text{M}(\text{EH})_8]$	99
5.15	Ergebnisse der EDA-NOCV von $\text{M} + (\text{ZnH})_8$	101
5.16	Ergebnisse der EDA-NOCV von $\text{M} + (\text{CdH})_8$	102

5.17	Ergebnisse der EDA-NOCV von $M + (\text{HgH})_8$	103
5.18	Geometrieparameter der berechneten und der experimentell bekannten Verbindungen mit Koordinationszahl 9	108
5.19	Energien der Reaktionen $[\text{M}(\text{GaH})_4(\text{GaH})_2] + 9 \text{EH}_2 \rightarrow [\text{M}(\text{EH})_9] +$ 5GaH_3	109
5.20	Wiberg-Bindungsindizes der Verbindungen $[\text{M}(\text{EH})_9]$	111
5.21	Ergebnisse der EDA von $\text{Rh} + (\text{ZnH})_9$ mit unterschiedlichen Ladungen und elektronischen Zuständen der Fragmente	112
5.22	Hirshfeld-Partialladungen der Verbindungen $[\text{M}(\text{EH})_9]$	113
5.23	Ergebnisse der EDA-NOCV von $M^- + (\text{ZnH})_9^+$	115
5.24	Ergebnisse der EDA-NOCV von $M^- + (\text{CdH})_9^+$	116
5.25	Ergebnisse der EDA-NOCV von $M^- + (\text{HgH})_9^+$	117
5.26	Ergebnisse der EDA-NOCV von $M + (\text{ZnH})_9$	120
5.27	Kernabstände der experimentell bekannten und der berechneten Verbin- dungen mit der Koordinationszahl 10	122
5.28	Energien der Reaktionen $[\text{M}(\text{GaH})_5] + 10 \text{EH}_2 \rightarrow [\text{M}(\text{EH})_{10}] + 5 \text{GaH}_3$	124
5.29	Wiberg-Bindungsindizes der Verbindungen $[\text{M}(\text{EH})_{10}]$	126
5.30	Ergebnisse der EDA von $\text{Ru} + (\text{ZnH})_{10}$. Fragmente mit unterschiedlichen Ladungen und elektronischen Zuständen	127
5.31	Ergebnisse der EDA-NOCV von $M + (\text{ZnH})_{10}$ mit neutralen Fragmenten im Triplett-Zustand	130
5.32	Ergebnisse der EDA-NOCV von $M + (\text{CdH})_{10}$ mit Fragmenten im neu- tralen Triplett-Zustand	131
5.33	Ergebnisse der EDA-NOCV von $M + (\text{HgH})_{10}$ mit Fragmenten im Triplett- Zustand	132
5.34	Ergebnisse der EDA-NOCV von $M + (\text{ZnH})_{10}$ mit Fragmenten im neu- tralen Singulett-Zustand	136
5.35	Hirshfeld-Partialladungen der Verbindungen $[\text{M}(\text{EH})_{10}]$	137
5.36	Kernabstände der berechneten Verbindungen mit Koordinationszahl 11	139
5.37	Energien der Reaktionen $[\text{M}(\text{GaH})_5(\text{GaH})_2] + 11 \text{EH}_2 \rightarrow [\text{M}(\text{EH})_{11}] +$ 6GaH_3	140
5.38	Wiberg-Bindungsindizes der Verbindungen $[\text{M}(\text{EH})_{11}]$	143
5.39	Hirshfeld-Partialladungen der Verbindungen $[\text{M}(\text{EH})_{11}]$	143
5.40	Ergebnisse der EDA von $\text{Tc} + (\text{ZnH})_{11}$ mit unterschiedlichen Ladungen und elektronischen Zuständen der Fragmente	145
5.41	Ergebnisse der EDA-NOCV von $M + (\text{ZnH})_{11}$	148

5.42	Ergebnisse der EDA-NOCV von $M + (\text{CdH})_{11}$	149
5.43	Ergebnisse der EDA-NOCV von $M + (\text{HgH})_{11}$	150
5.44	Geometriedaten der D_{6d} -symmetrischen Strukturen von $M(\text{EH})_{14}$	158
5.45	Geometrieparameter der Minimumstrukturen von $[M(\text{EH})_{14}]$	159
5.46	Energien der Reaktionen $[M(\text{GaH})_7] + 14 \text{EH}_2 \rightarrow [M(\text{EH})_{14}] + 7 \text{GaH}_3$	161
5.47	Energien der Reaktionen $[M(\text{GaH})_6(\text{GaH}_2)] + 13 \text{EH}_2 \rightarrow [M(\text{EH})_{13}] + 7 \text{GaH}_3$	165
5.48	Wiberg-Bindungsindizes von $[M(\text{EH})_{14}]$	168
5.49	Ergebnisse der EDA von $\text{Zr} + (\text{ZnH})_{14}$ mit Fragmenten mit unterschiedlichen Ladungen und elektronischen Zuständen	169
5.50	Ergebnisse der EDA-NOCV von $M + (\text{ZnH})_{14}$ in D_{6d} -Symmetrie	172
5.51	Ergebnisse der EDA-NOCV von $M + (\text{CdH})_{14}$ in D_{6d} -Symmetrie	173
5.52	Ergebnisse der EDA-NOCV von $M + (\text{HgH})_{14}$ in D_{6d} -Symmetrie	174
5.53	Ergebnisse der EDA-NOCV von $M + (\text{HgH})_{14}$ in D_{2d} -Symmetrie	177
5.54	Hirshfeld-Partialladungen der Verbindungen $[M(\text{EH})_{14}]$	178
5.55	Geometrien der Minimumstrukturen von $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}(\text{ZnX})]$	183
5.56	Ergebnisse der EDA und EDA-NOCV von $\text{Mo}(\text{ZnH})_{11} + \text{ZnX}$	187
5.57	Hirshfeld-Partialladungen der Verbindungen $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}(\text{ZnX})]$	188
5.58	Geometriedaten der gemischten Zn/Cd-Verbindungen	191
5.59	Ergebnisse der EDA-NOCV von $\text{Mo} + (\text{CdH})_9(\text{ZnH})_3$ und $\text{Mo} + (\text{EH})_{12}$ ($E = \text{Zn}, \text{Cd}$)	196
5.60	Ergebnisse der EDA-NOCV von $\text{Pd} + (\text{CdH})_4(\text{ZnH})_4$ und $\text{Pd} + (\text{EH})_8$ ($E = \text{Zn}, \text{Cd}$)	198
A.1	Ergebnisse der EDA von $M + (\text{EH})_{12}$	241
A.2	Ergebnisse der EDA von $M + (\text{EH})_8$	242
A.3	Geometriedaten der D_{3h} -symmetrischen lokalen Minima von $M(\text{EH})_9$	248
A.4	Geometriedaten der D_{4d} -symmetrischen lokalen Minima von $M(\text{EH})_{10}$	249
A.5	Geometriedaten der C_{5v} -symmetrischen Strukturen von $M(\text{EH})_{11}$	250
A.6	Ergebnisse der EDA von $M + (\text{EH})_{11}$	251
A.7	Ergebnisse der EDA von $M + (\text{ZnH})_{10}$ mit Fragmenten im neutralen Triplett-Zustand	252
A.8	Ergebnisse der EDA von $M + (\text{EH})_{10}$ mit Fragmenten im neutralen Singulett-Zustand	253
A.9	Ergebnisse der EDA von $M^- + (\text{EH})_9^+$ mit Fragmenten im Singulett-Zustand	254

A.10 Geometriedaten und Wiberg-Bindungsindizes der I_h -symmetrischen Minima von $[M(EH)_{12}]^{2-}$	255
A.11 Geometriedaten und Wiberg-Bindungsindizes der I_h -symmetrischen Minima von $[M(EH)_{12}]^{-}$	256
A.12 Geometriedaten der I_h -symmetrischen Minima von $[M(EH)_{12}]$ (M=Cr, Mo, W)	257
A.13 Geometriedaten und Wiberg-Bindungsindizes der I_h -symmetrischen Minima von $[M(EH)_{12}]^{+}$	258
A.14 Geometriedaten und Wiberg-Bindungsindizes der I_h -symmetrischen Minima von $[M(EH)_{12}]^{2+}$	259
A.15 Geometriedaten und Wiberg-Bindungsindizes der I_h -symmetrischen Minima von $[M(EH)_{12}]^{3+}$	260
A.16 Ergebnisse der EDA von $M^{2-} + (EH)_{12}$	261
A.17 Ergebnisse der EDA von $M^{-} + (EH)_{12}$	262
A.18 Ergebnisse der EDA von $M^{+} + (EH)_{12}$	263
A.19 Ergebnisse der EDA von $M^{2+} + (EH)_{12}$	264
A.20 Ergebnisse der EDA von $M^{3+} + (EH)_{12}$	265
A.21 Ergebnisse der EDA-NOCV von $M^{2-} + (ZnH)_{12}$	266
A.22 Ergebnisse der EDA-NOCV von $M^{-} + (ZnH)_{12}$	267
A.23 Ergebnisse der EDA-NOCV von $M^{+} + (ZnH)_{12}$	268
A.24 Ergebnisse der EDA-NOCV von $M^{2+} + (ZnH)_{12}$	269
A.25 Ergebnisse der EDA-NOCV von $M^{3+} + (ZnH)_{12}$	270

Abbildungsverzeichnis

1.1	Kristallstrukturen von den Lanthanoidkomplexen $[\text{PrPy}_2(\text{NO}_3)_3]$, $[\text{Pr}\{\text{Cp}^*_2\text{Ti}_2\text{F}_7\}_3]$ und $[\text{Th}(\text{H}_3\text{BNMe}_2\text{BH}_3)_4]$	5
1.2	Molekülstrukturen von zinkreichen Übergangsmetallverbindungen	6
1.3	Molekülstrukturen von $[\text{Pd}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnZnCp}^*)_4]$ und $[\text{Mo}(\text{CdMe})_9(\text{ZnCp}^*)_3]$	9
1.4	Berechnete Minimumstrukturen von $[\text{Mo}(\text{ZnCp})_3(\text{ZnMe})_9]$ und $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$	10
1.5	Besetzte Valenzmolekülorbitale von $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$	13
1.5	(Fortsetzung)	14
1.6	Laplace-Verteilungen $\nabla^2\rho$ und molekulare Graphen aller $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$	16
1.7	Korrelationsdiagramm von $\text{Mo} + (\text{ZnH})_{12}$ für die EDA.	17
1.8	Schematische Darstellung der sd^5 -Hybridorbitale und Relation der Wechselwirkungsenergie mit dem Radienverhältnis der Valenzorbitale der Zentralatome	18
1.9	Minimumstruktur von $[\text{Pd}(\text{ZnCp})_4(\text{ZnMe})_4]$ und den D_{4d} -symmetrischen $[\text{M}(\text{EH})_8]$	19
1.10	Besetzte Molekülorbitale von $[\text{Pd}(\text{ZnH})_8]$	21
5.1	NOCV-Deformationsdichten von $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$	62
5.2	Grafische Darstellung der Ergebnisse der EDA-NOCV von $[\text{M}(\text{ZnH})_{12}]$	67
5.3	Fragmentorbitale von ZnH	71
5.4	NOCV-Deformationsdichten der Wechselwirkung $\text{Mo}(\text{ZnH})_{11} + \text{ZnH}$	71
5.5	Darstellung der Ergebnisse der EDA von $\text{Mo}(\text{EH})_{11} + \text{EH}$	73
5.6	Vergleich der Molekülorbitale von $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ und $\text{Be}@\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	75
5.7	Vergleich der Molekülorbitale von $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ und $(\text{ZnH})_{12}^{6-}$	76
5.8	Schematische Darstellung der Orbitalbesetzung von ZnH und BH	77
5.9	Laplace-Verteilungen $\nabla^2\rho$ und molekulare Graphen von $[\text{Al}_{13}]^-$, $[\text{Pt}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ und $[\text{WAu}_{12}]$	79
5.10	Ausgewählte Valenz-Molekülorbitale von $[\text{Pt}@\text{Pb}_{12}]^{2-}$ und $[\text{Al}_{13}]^-$	80
5.11	Bindungsanalyse von $[\text{WH}_4(\text{H}_2)_4]$	81
5.12	M-E-Abstände in den Verbindungen $[\text{M}(\text{EH})_{12}]^q$	85

5.13	Eigenwerte der Kohn-Sham Molekülorbitale von $[M(\text{ZnH})_{12}]^q$	86
5.14	Grafische Darstellung der EDA Ergebnisse von $[M(\text{ZnH})_{12}]^q$	88
5.15	Laplace-Verteilungen $\nabla^2\rho$ und molekulare Graphen von $[M(\text{ZnH})_{12}]^q$. .	89
5.16	Laplace-Verteilungen $\nabla^2\rho$ und molekulare Graphen von $[M(\text{CdH})_{12}]^q$. .	90
5.17	Laplace-Verteilungen $\nabla^2\rho$ und molekulare Graphen von $[M(\text{HgH})_{12}]^q$. .	91
5.18	Grafische Darstellung der α - und β -Elektronenanteile an den s - und d - artigen Bindungen in $[M(\text{ZnH})_{12}]^q$	95
5.19	NOCV-Deformationsdichten von $[\text{Pd}(\text{ZnH})_8]$	100
5.20	Grafische Darstellung der Ergebnisse der EDA-NOCV von $[M(\text{ZnH})_8]$.	104
5.21	Minimumstruktur von $[\text{Rh}(\text{ZnCp})_3(\text{ZnMe})_6]$ und den D_{3h} -symmetrischen $[M(\text{EH})_9]$	107
5.22	Valenzorbitale von $[\text{Rh}(\text{ZnH})_9]$	110
5.23	NOCV-Deformationsdichten von $\text{Rh}^- + (\text{ZnH})_9^+$	114
5.24	NOCV-Deformationsdichten von $\text{Rh} + (\text{ZnH})_9$	118
5.25	Minimumstruktur von $[\text{Ru}(\text{ZnCp})_4(\text{ZnMe})_6]$ und den D_{4d} -symmetrischen $[M(\text{EH})_{10}]$	122
5.26	Valenz-MOs von $[\text{Ru}(\text{ZnH})_{10}]$	125
5.27	Repräsentation der molekularen Graphen von $[M(\text{EH})_{10}]$ nach der Bader- Analyse.	126
5.28	NOCV-Deformationsdichten von $[\text{Ru}(\text{ZnH})_{10}]$ (Fragmente im Triplett- Zustand)	129
5.29	ΔE_{orb} und die Dekomposition in NOCV-Beiträge für $M + (\text{ZnH})_{10}$ in Triplett-Zuständen	133
5.30	NOCV-Deformationsdichten von $[\text{Ru}(\text{ZnH})_{10}]$ (Fragmente im Singulett- Zustand)	135
5.31	Minimumstrukturen von $[\text{Tc}(\text{ZnCp})_3(\text{ZnMe})_8]$ und den $[M(\text{EH})_{11}]$. . .	138
5.32	Valenzorbitale von $[\text{Tc}(\text{ZnH})_{11}]$	142
5.33	Repräsentation der molekularen Graphen von $[M(\text{EH})_{11}]$ nach der Bader- Analyse.	143
5.34	NOCV-Deformationsdichten von $[\text{Tc}(\text{ZnH})_{11}]$. Neutrale Fragmente in Quar- tett-Zuständen	147
5.35	ΔE_{orb} und die Dekomposition in NOCV-Beiträge für $\text{Tc} + (\text{ZnH})_{11}$ in Quartett-Zuständen	151
5.36	Repräsentation der molekularen Graphen von $[M(\text{EH})_n]$	153
5.37	Minimumstrukturen der Verbindungen $[M(\text{ZnH})_{15}]$	157
5.38	Minimumstruktur motive der Verbindungen $[M(\text{EH})_{14}]$	158

5.39	Minimumstruktur von $[\text{Zr}(\text{GaCp})_7]$	162
5.40	Minimumstruktur von $[\text{Zr}(\text{ZnCp})_4(\text{ZnMe})_{10}]$	163
5.41	Strukturmotive der Minimumstrukturen von $[\text{M}(\text{EH})_{13}]$	164
5.42	Ausgewählte Kernabstände in den Minimumstrukturen von $[\text{Nb}(\text{ZnH})_{13}]$ und $[\text{Ta}(\text{ZnH})_{13}]$	164
5.43	Besetzte Valenz-MOs von $[\text{Zr}(\text{ZnH})_{14}]$ in D_{6d} -Symmetrie	166
5.44	Besetzte Valenz-MOs von $[\text{Zr}(\text{HgH})_{14}]$ in D_{2d} -Symmetrie	167
5.45	Repräsentation der molekularen Graphen entsprechend der AIM-Analysen von $[\text{M}(\text{EH})_{14}]$	168
5.46	NOCV-Deformationsdichten von $\text{Zr} + (\text{ZnH})_{14}$	171
5.47	NOCV-Deformationsdichten von $\text{Zr} + (\text{HgH})_{14}$	176
5.48	Ausgewählte Valenzorbitale von $[\text{Nb}(\text{ZnH})_{13}]$	179
5.49	Repräsentation der molekularen Graphen von $[\text{Nb}(\text{ZnH})_{13}]$ und $[\text{Ta}(\text{ZnH})_{13}]$	180
5.50	Wiberg-Bindungsindizes und Hirshfeld-Partialladungen von $[\text{Nb}(\text{ZnH})_{13}]$ und $[\text{Ta}(\text{ZnH})_{13}]$	180
5.51	Definition der Positionen in $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}(\text{ZnX})]$	182
5.52	Höchste besetzte Molekülorbitale von $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}(\text{ZnF})]$	185
5.53	Abbildungen der Minimumstrukturen von $[\text{Mo}(\text{CdR})_9(\text{ZnR}')_3]$ und $[\text{Pd}-$ $(\text{CdR})_4(\text{ZnR}')_4]$	190
5.54	Höchste besetzte Molekülorbitale von $[\text{Mo}(\text{CdH})_9(\text{ZnH})_3]$	192
5.55	Höchste besetzte Molekülorbitale von $[\text{Pd}(\text{CdH})_4(\text{ZnH})_4]$	193
5.56	Konturliniendiagramme der Laplace-Verteilungen $\nabla^2\rho$ von $[\text{Mo}(\text{CdH})_9-$ $(\text{ZnH})_3]$ und $[\text{Pd}(\text{CdH})_4(\text{ZnH})_4]$	194
5.57	NOCV-Deformationsdichten von $\text{Mo} + (\text{CdH})_9(\text{ZnH})_3$. Neutrale Frag- mente in Septett-Zuständen	195
5.58	NOCV-Deformationsdichten von $\text{Pd} + (\text{CdH})_4(\text{ZnH})_4$. Neutrale Frag- mente in Singulett-Zuständen	197
A.1	Energielevels der besetzten Valenzorbitale der $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$	243
A.1	(Fortsetzung)	244
A.1	(Fortsetzung)	245
A.2	Energielevels der besetzten Valenzorbitale von $[\text{Pd}(\text{ZnH})_8]$	246
A.3	Konturliniendiagramme der Laplace-Verteilungen $\nabla^2\rho$ aller $[\text{M}(\text{EH})_8]$. .	247
A.4	Laplace-Verteilungen und molekulare Graphen von $[\text{M}(\text{CO})_6]$	248

1 Einleitung

Ein zentraler Aspekt der chemischen Wissenschaften ist die Einordnung von Molekülen in Verbindungsklassen. Diese Einordnung ermöglicht eine Diskussion über Eigenschaften der Moleküle auf der Grundlage heuristischer Modelle.

In der Chemie werden Bindungseigenschaften im Rahmen heuristischer Bindungsmodelle diskutiert, obwohl die fundamentalen physikalischen Gesetze zur Beschreibung der Wechselwirkung von Atomen in Molekülen seit der Entwicklung der Quantenmechanik zu Beginn des 20. Jahrhunderts und ihrer ersten Anwendung auf ein Molekül durch Heitler und London im Jahr 1927 [1] bekannt sind.

Der Grund ist, dass bereits im 19. Jahrhundert die Chemie als experimentelle Disziplin weit entwickelt war, während zur gleichen Zeit die physikalischen Theorien zur Beschreibung der chemischen Bindung noch nicht bekannt waren. Ein umfangreiches chemisches Theoriegebäude wurde auf der Grundlage experimenteller Beobachtungen entwickelt, dass erlaubte, Molekülstrukturen zu beschreiben, Reaktivitäten vorherzusagen und Synthesen zu planen. Die wohl wichtigste heuristische Theorie zur chemischen Bindung wurde vor über 90 Jahren durch Gilbert Newton Lewis vorgestellt [2, 3]. Sie beinhaltete das Konzept der Valenz, die Oktettregel und die Idee der Elektronenpaarbindung. Können solche Konzepte auch auf eine quantenmechanische Basis gestellt werden, so war eine Kenntnis der physikalischen Grundlagen der chemischen Bindung für die Erstellung und Anwendung dieser Konzepte nicht notwendig.

Frenking und Krapp [4] weisen darauf hin, dass der Nobelpreis des Jahres 1927 – dem Jahr der ersten quantenchemischen Berechnung von H_2 – an Heinrich Otto Wieland „for his investigations of the constitution of the bile acids and related substances“ [5] (für seine Untersuchungen zum Aufbau der Gallensäuren und verwandter Substanzen; Übersetzung MvH) vergeben wurde. In einer Zeit, in der gerade die quantentheoretische Beschreibung eines der einfachsten Moleküle möglich war, konnten organische Chemiker bereits die Verknüpfung von Atomen in Steroidsäuren aufklären. Deutlicher kann der unterschiedliche Stand der Physik und der Chemie im Bereich der chemischen Bindung nicht dargestellt werden. Auch das Leistungsvermögen der chemischen *ad hoc*-Modelle wird durch dieses Beispiel eindrucksvoll demonstriert. Elektronenpaarbindungen, dargestellt als einfache Striche, genügen zur grafischen Darstellung der Gallensäure und zur Verdeutlichung ihrer Verwandtschaft mit anderen Steroiden.

Auch nach dem Jahr 1927 zieht die Chemie ihre Stärke aus Denkansätzen, die die fundamentalen physikalischen Grundlagen der chemischen Bindung zum Teil auf extreme Art und Weise vereinfacht darstellen. Neue Erkenntnisse und Widersprüche zu alten Regeln führen zu deren Verfeinerung, neue Formen von Wechselwirkungen werden formuliert. Der heutige Chemiker kennt unter anderem ionische und kovalente Bindungen, Metallbindungen und schwache Bindungen wie die van-der-Waals-Bindungen. Bader weist zurecht darauf hin, dass der physikalische Ursprung all dieser Bindungsarten immer der selbe ist, und sich zum Beispiel aus der Elektronendichte nach seiner „Atoms-In-Molecules“ Methode ablesen lässt [6]. Dennoch ist aber gerade die Fähigkeit des Chemikers, Bindungen in unterschiedliche – Roald Hoffmann betont: nicht notwendigerweise klar definierte [7] – Klassen zu unterteilen, Grundlage für die Fähigkeit der chemischen Wissenschaft, auf einfache Art und Weise die Existenz und Eigenschaften unbekannter Verbindungen abzuschätzen.

Dies bedeutet nicht, dass quantenmechanische Beschreibungen der chemischen Bindung ohne Einfluss auf das theoretische Gerüst der Chemie sind. Moderne Modelle verknüpfen vielmehr heuristische Konzepte mit Erkenntnissen der Quantenmechanik. Linus Pauling beispielsweise gelang es, die Ideen Lewis' auf eine quantenmechanische Grundlage zu stellen [8]. Die dabei entwickelte *Valence-Bond*-Theorie mit dem Konzept der Hybridisierung von Atomorbitalen erfreut sich heute großer Beliebtheit. Fruchtbar war auch die theoretische Beschreibung aromatischer Verbindungen auf der Grundlage der Molekülorbitaltheorie durch Hückel [9–12]. Hückels Arbeiten wurden von Döring zur $4n + 2$ -Regel zusammengefasst [13] und führten unter anderem zu der Vorhersage des Einflusses von Substituenten auf die Regioselektivität aromatischer Substitutionsreaktionen und zu der Formulierung der Woodward-Hoffmann-Regeln [14, 15]. Die Ligandenfeldtheorie zur Beschreibung von Übergangsmetallkomplexen oder auch einfache Elektronenzählregeln wie die Wade-Mingos-Regeln [16, 17] oder das 18-Valenzelektronenkonzept haben ihre Grundlage in MO-theoretischen Betrachtungen oder können auf solche zurückgeführt werden [18].

In diesem Zusammenhang ist auch die Einteilung chemischer Moleküle in unterschiedliche Verbindungsklassen wichtig. Die Zuordnung eines Moleküls in eine Verbindungsklasse bestimmt den Blickwinkel, unter dem das Molekül betrachtet wird und die Konzepte, mit denen es diskutiert wird. Während zum Beispiel die Struktur und Stabilität von (endohedralen) Clusterverbindungen mit den Wade-Mingos-Regeln vorhergesagt werden kann,¹ kann zur Vorhersage der Struktur von Koordinationsverbindungen

¹ Deltahedrale Cluster sind Elektronenmangelverbindungen. Das bedeutet, dass nicht genug Elektronen vorhanden sind um die Wechselwirkungen zwischen den Atomen mit 2-Elektronen-2-Zentren-Bindungen zu beschreiben. Über die Formulierung von Mehrzentrenbindungen lassen sich die Cluster

der Übergangsmetalle neben der *Valence-Bond*-Theorie häufig erfolgreich die Kristallfeldtheorie [19] oder deren Erweiterung, die Ligandenfeldtheorie [20, 21], angewendet werden.² Das 18-Valenzelektronenkonzept ist häufig am Übergangsmetall erfüllt. Eine Anwendung der Wade-Mingos-Elektronenzählregeln auf Koordinationsverbindungen führt – wie im Beispiel der in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen – nicht notwendigerweise zu korrekten Vorhersagen bezüglich der Stabilität einer Verbindung.

Unterschiedliche Ansätze der Beschreibung einer Verbindung liefern also nicht immer die gleiche Vorhersage über deren Stabilität. Eine sinnvolle Einordnung in Substanzklassen ist nötig, um aus heuristischen Konzepten korrekte Vorhersagen über Reaktivität und Struktur zu erhalten. Verbindungen, die tatsächlich oder scheinbar zwischen verschiedenen Klassen liegen oder mit akzeptierten Regeln brechen, sind aus diesem Grund von großem Interesse für die Chemie: Hoffmann und Hopf weisen darauf hin, dass gerade die erfolgreiche Synthese unmöglich gehaltener Moleküle die Horizonte der Chemie erweitert und Wege in neue Gebiete aufzeigt [22]. Das Verständnis der physikalischen Grundlagen der verwendeten *ad hoc*-Konzepte ist dann nötig, um im Rahmen quantenchemischer Untersuchungen alte Konzepte zu verfeinern oder neue zu entwickeln.

Das Ferrocen stellt beispielsweise ein zur Zeit der ersten Darstellung [23, 24] und Charakterisierung [25, 26] nicht für möglich gehaltenes Molekül dar. Die Aufklärung und Deutung der Struktur und der Eigenschaften dieser Verbindung führten zunächst zur Synthese von Bis(benzol)chrom [27] und in der Folge insgesamt zu einer großen Erweiterung des Forschungsfeldes der Organometallchemie, als deren Ikone Elschenbroich das Ferrocen heute sieht [28] (eine historische Übersicht über die Folgen der Entdeckung

in einer Form beschreiben, in der jedes Atom eine Edelgaskonfiguration erreicht. Die Wade-Mingos-Regeln geben hierfür die Anzahl der benötigten Elektronen zur Beschreibung der Bindungen zwischen diesen Atomen und der resultierenden Struktur. Diese Strukturen basieren auf verschiedenen Deltaedern mit einer gewissen Anzahl an Ecken. Diese Ecken können von Atomen besetzt oder frei sein. Ist jede der n Ecken eines Deltaeders von einem Atom besetzt, so liegt eine *closo*-Struktur vor, und nach den Wade-Mingos-Regeln müssen $2n+2$ Gerüstelektronen für die Bindungen zwischen diesen Atomen vorliegen. Der Deltaeder für $n = 12$ ist beispielsweise der Ikosaeder. Es müssen 26 Gerüstelektronen vorliegen, was bei $B_{12}H_{12}^{2-}$, $C_{2}B_{10}H_{12}$ oder auch Pb_{12}^{2-} der Fall ist. Endohedrale Cluster sind Verbindungen, in denen ein Zentralatom im Zentrum der Verbindung von mehreren Atomen oder Atomgruppen umgeben wird, die untereinander starke attraktive tangential Bindungen ausbilden. Das Zentralatom ist dann entweder in einem ohnehin stabilen Käfig eingelagert oder liefert Elektronen, die zur Erfüllung der Wade-Mingos-Regeln im Käfig fehlen würden. In der hypothetischen Verbindung $[Be@B_{12}H_{12}]$, die nach BP86/TZVPP-Rechnungen eine ikosaedrische Minimumstruktur hat, liefert das endohedrale Berylliumatom die beiden Elektronen, die dem neutralen $B_{12}H_{12}$ zur Ausbildung der *closo*-Struktur fehlen (vgl. Abschnitt 5.1.1.3).

² Im Gegensatz zu endohedralen Clustern werden Koordinationsverbindungen durch starke radiale Wechselwirkungen zwischen einem Zentralatom und Atomen in der Koordinationssphäre dieses Zentralatoms dominiert. Direkte tangentialen Wechselwirkungen zwischen diesen Atomen in der Koordinationssphäre sind vernachlässigbar oder repulsiv. Hexacarbonylmolybdän ist in diesem Sinne eine Koordinationsverbindung.

von Ferrocen und Bis(benzol)chrom für die Organometallchemie gibt Seyferth [29, 30]). Vergleichbare, den Horizont erweiternde, Arbeiten im Gebiet der theoretischen Chemie können die Aufdeckung neuer Bindungsformen sein, die dem Chemiker einen neuen Blick auf alte Verbindungen ermöglichen. Als Beispiel seien hier die Arbeiten von Frenking und Tonner zu den Carbonen genannt [31–33], die mögliche aber nicht für möglich gehaltene Reaktivitäten des Kohlenstoffs aufgezeigt haben und so Inspiration für eine Reihe synthetischer Arbeiten der letzten Zeit waren.

Die vorgelegte Arbeit beschäftigt sich mit der Charakterisierung ungewöhnlich hoch koordinierter Übergangsmetallverbindungen $[M(ER)_n]$ (M = Metalle der Gruppen 4 bis 10; $E = \text{Zn, Cd, Hg}$; $n = 8$ bis 14), die auf den ersten Blick als endohedrale Cluster verstanden werden könnten. Wie im Folgenden dargestellt werden soll, werden in diesen Verbindungen allerdings die Wade-Mingos-Regeln nicht erfüllt. Auch eine Beschreibung der Verbindungen als reine Koordinationsverbindungen ist nicht ohne Probleme möglich. Zunächst wird nun in die Chemie der Moleküle mit hohen Koordinationszahlen eingeführt. Danach werden quantenchemische Untersuchungen diskutiert, die im Vorfeld der Arbeiten zu dieser Dissertation im Rahmen meiner Diplomarbeit [34] durchgeführt wurden.

1.1 Moleküle mit hohen Koordinationszahlen

Molekulare Verbindungen mit Koordinationszahlen (*Coordination Number*, CN) größer als 8 sind äußerst selten [35]. Große CN in molekularen Verbindungen wurden bislang experimentell vor allem durch die Verwendung von Lanthanoiden mit multidentaten Liganden erhalten. Beispiele für eine zwölffache Koordination stellen die Komplexe des Praseodyms und des Neodyms mit zwei tridentaten Bis-Triazinyl-Pyridin-Liganden (Py) und drei Nitrat-Ionen als zweizähnigen Liganden, $[MPy_2(NO_3)_3]$ ($M = \text{Pr, Nd}$) [36], sowie Komplexe des Pr mit drei tetradentaten $[Cp^*_2Ti_2F_7]^-$ -Liganden dar [37]. Die Synthese des Thorium-Komplexes $[Th(H_3BNMe_2BH_3)_4]$ [38] mit $CN = 15$ stellt zweifelsfrei ein Highlight auf der Suche nach der höchstmöglichen Koordinationszahl CN_{\max} dar. Drei der Aminodiboronat-Liganden sind hier vierzähnig, während der vierte dreizähnig bindet (Abbildung 1.1).

Vorhersagen von Molekülen mit hohen Koordinationszahlen auf Basis von quantenchemischen Rechnungen wurden durch Schwerdtfeger *et al.* getroffen. Sie untersuchten das System $[PbHe_n]^{2+}$ und konnten zeigen, dass maximal 15 Heliumatome an ein Blei-Dikation binden, bevor das 16. in der zweiten Koordinationssphäre an andere He-Atome koordiniert [40]. Die Bindungen der Heliumatome sind hier als Wechselwirkung der positiven Ladung der Blei-Dikations mit induzierten Dipolen der Heliumatome beschrieben.

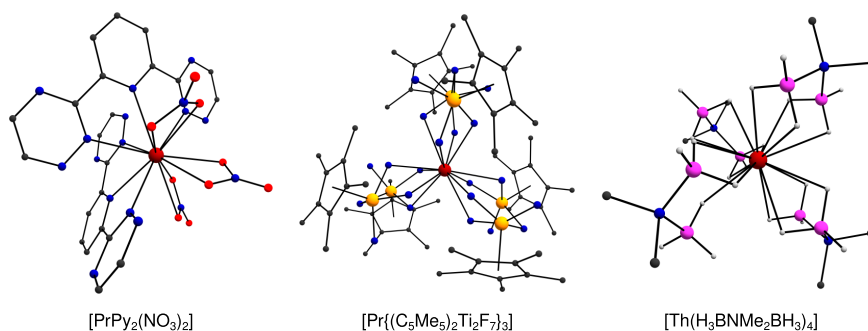


Abbildung 1.1: Kristallstrukturen von den Lanthanoidkomplexen [PrPy₂(NO₃)₃] (Py = Bis-Triazinyl-Pyridin, $CN = 12$) [36], [Pr{Cp*₂Ti₂F₇}₃] ($CN = 12$) [37] und [Th(H₃BNMe₂BH₃)₄] ($CN = 15$) [38, 39]. Pr und Th dunkelrot, Ti gelb, F blau, O hellrot, N blau, C schwarz, B rosa, H hellgrau. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden H-Atome, die nicht zu koordinierenden BH₃ gehören, weggelassen.

Wenn auch bisher nicht experimentell beobachtet, ist [PbHe₁₅]²⁺ zurzeit jenes vorgeschlagene molekulare System mit der höchsten Koordinationszahl $CN_{\max} = 15$ eines Zentralatoms zu monodentat koordinierenden Einheiten.

Eine große Zahl nächster Nachbaratome wird in symmetrischen Einlagerungsverbindungen, wie zum Beispiel dem ikosaedrischen Cluster [Pt@Pb₁₂]²⁻ erhalten [41, 42]. Im Gegensatz zur Situation in klassischen Koordinationsverbindungen liegen hier starke periphere Pb-Pb-Bindungen vor. Das von Alfred Werner eingeführte Konzept der Koordinationszahlen [43] wird damit zur Beschreibung dieser Verbindung unbrauchbar (analog würde zum Beispiel dann in einem ikosaedrischen [He@C₆₀] die Koordinationszahl 60 am Heliumatom vorliegen³). Der [Pb₁₂]²⁻ Käfig liefert alleine 26 Valenzelektronen. Seine Existenz und Geometrie wird demnach durch die Wade-Mingos-Regeln [16, 17] korrekt vorhergesagt, der leere Käfig wird durch die Einführung des Pt-Atoms lediglich zusätzlich stabilisiert [42].

Die von Pyykkö und Runeberg vorhergesagte [45] und kurze Zeit später von Wang *et al.* in Laserverdampfungsexperimenten dargestellte [46] ikosaedrische Verbindung [WAu₁₂] wird als eine Art Zwischenform zwischen einer Koordinationsverbindung wie [PbHe₁₅]²⁺ und einem Cluster wie [Pt@Pb₁₂]²⁻ diskutiert. Die aufgrund relativistischer Effekte ungewöhnlich starken tangentialen Gold-Gold-Wechselwirkungen (aurophile Wechselwirkungen) werden neben starken radialen W-Au-Bindungen zur Erklärung der Stabilität der Verbindung herangezogen; gleichzeitig betonen Pyykkö *et*

³ Der Fall des [He@C₆₀] wird auch angeführt um zu demonstrieren, dass bindungskritische Punkte entsprechend der AIM-Theorie nicht immer zu chemisch sinnvollen Bindungsbildern führen; im ikosaedrischen [He@C₆₀] sind alle 60 Kohlenstoffatome symmetrieäquivalent und daher werden 60 He-C-bindungskritische Punkte gefunden[44]

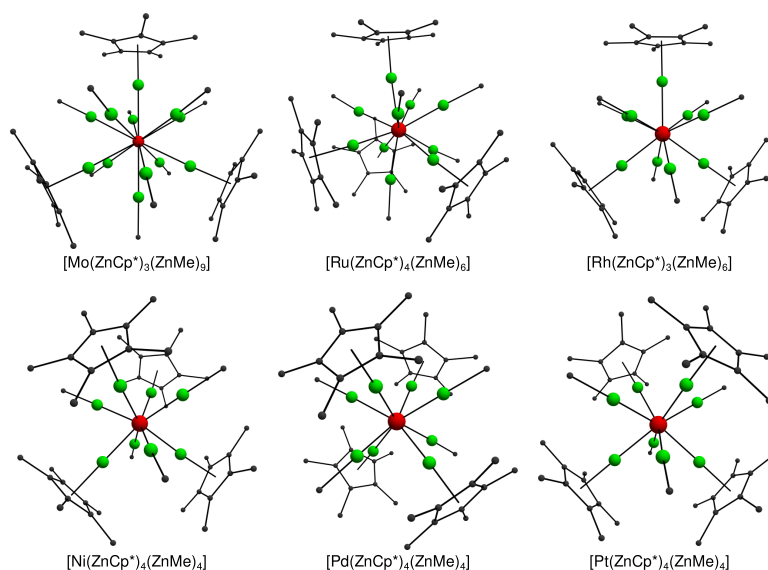


Abbildung 1.2: Molekülstrukturen von zinkreichen Übergangsmetallverbindungen, erhalten aus Einkristall-Röntgenstrukturanalysen. Mo, Ru, Rh, Ni, Pd, Pt rot, Zn grün, C schwarz, H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Die Kristallstrukturdaten wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. R. A. Fischer aufgenommen und unseren gemeinsamen Publikationen [53, 54] entnommen.

al., dass der leere $(\text{Au})_{12}$ -Käfig alleine nicht stabil wäre [47]. Die Autoren lehnen daher die von Wang *et al.* [46] verwendete Bezeichnung $[\text{W}@\text{Au}_{12}]$ ab, da es sich ihrer Meinung nach nicht um eine Einlagerungsverbindung analog zu $[\text{Pt}@\text{Pb}_{12}]$ oder zum Beispiel $[\text{He}@\text{C}_{60}]$ [48–50] handelt.

Im Gegensatz zu $[\text{WAu}_{12}]$ ist die von Gagliardi und Pyykkö vorhergesagte [51] und durch Andrews *et al.* in einer Wasserstoffmatrix nachgewiesenen [52] Verbindung mit der Summenformel WH_{12} nicht ikosaedrisch. Die Analyse der radialen und tangentialen Kernabstände interpretieren Gagliardi und Pyykkö als das gleichzeitige Vorliegen von Hydrid- und η^2 -Diwasserstoffliganden. Sie schlagen die Schreibweise $[\text{WH}_4(\text{H}_2)_4]$ vor, die statt der maximal erwarteten Koordinationszahl zwölf am Wolframatom nur $CN = 8$ suggeriert [51].⁴

In diesem Zusammenhang ist die Synthese von $[\text{Mo}(\text{ZnCp}^*)_3(\text{ZnMe})_9]$ ($\text{Cp}^* = \text{C}_5\text{Me}_5$, **MoZn12**, Abbildung 1.2) in der Arbeitsgruppe von R. A. Fischer interessant. Die Synthese (Schema 1.1) und eine Analyse der chemischen Bindung wurden in ei-

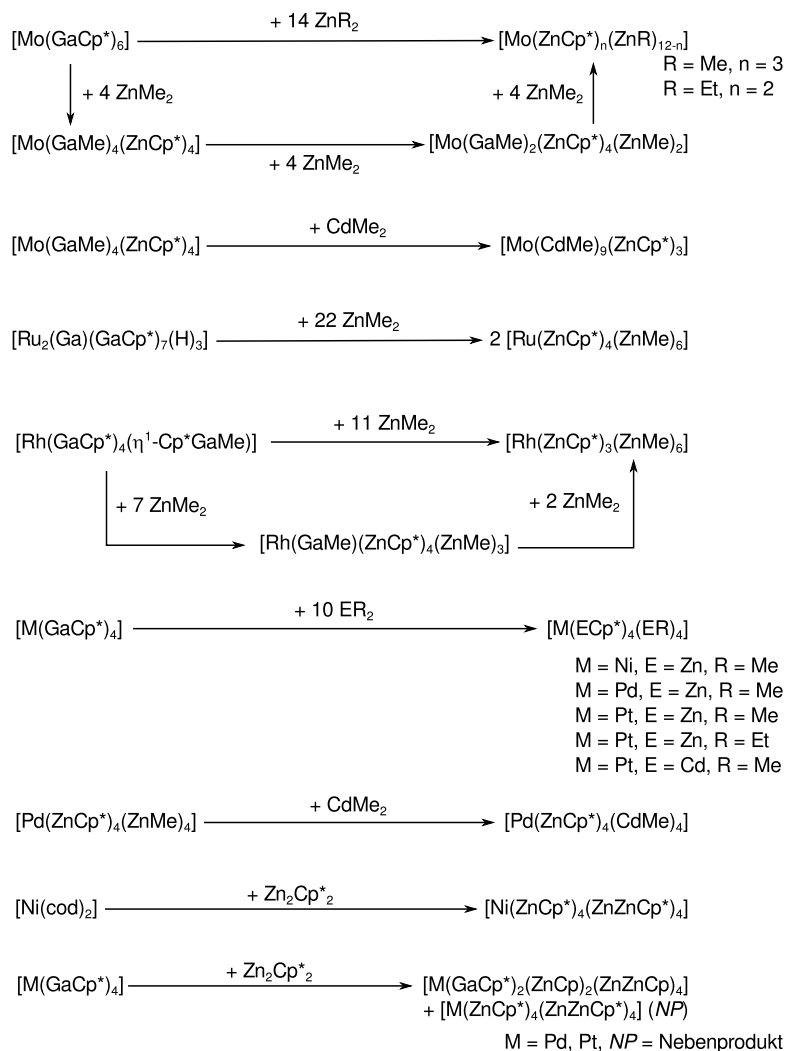
⁴ Die Erkenntnis, dass auch Liganden, die mit mehreren Atomen gleichermaßen an ein Zentralatom binden, nur eine Koordinationsstelle besetzen, führte zu einer allgemein anerkannten Modifikation des Koordinationszahlenkonzepts Werners [43]. Eine η^5 -Koordinierung von Cp oder eine η^2 -Koordinierung ungesättigter Kohlenwasserstoffe wird beispielsweise gemeinhin als einfache Koordination gezählt.

ner Gemeinschaftsarbeit von Fischer *et al.* und uns (Israel Fernández, MvH und Gernot Frenking) diskutiert [53]. Kristalle der Verbindung sind bei Abwesenheit von Sauerstoff- und Wasser stabil. Röntgenstrukturanalysen zeigen eine nahezu perfekt ikosaedrische MoZn_{12} -Metalleinheit in **MoZn12**. Leichte Verzerrungen liegen aufgrund der unterschiedlichen organischen Reste vor. Der Austausch aller organischer Reste durch Wasserstoffatome führt nach quantenchemischen Rechnungen zu perfekt ikosaedrischen Molekülen $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ in der Gasphase. Im Gegensatz zur Situation in $[\text{WAu}_{12}]$ sollten den aurophilen Wechselwirkungen ähnliche tangential Bindungen hier nicht vorliegen. Wie in $[\text{WAu}_{12}]$ sind aber auch weder für $(\text{ZnR})_{12}$ -Käfige noch für **MoZn12** die Wade-Mingos-Regeln erfüllt, da nicht 26 sondern nur 18 Gerüstelektronen vorliegen. Durch quantenchemische Untersuchungen an $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ konnten wir zeigen, dass tangential Zn–Zn-Wechselwirkungen nur eine geringe Rolle für die Stabilität der Verbindungen spielen. Radiale Mo–Zn-Bindungen sind essentiell für die Existenz der Verbindung. Im Rahmen meiner Diplomarbeit konnte dies auf alle homologen Verbindungen $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$ verallgemeinert werden [34] (für eine genauere Zusammenfassung der bisherigen Ergebnisse der Bindungsanalyse in allen $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$ sei auf den Abschnitt 1.2 verwiesen).

Die Synthese von **MoZn12** stellte den Anfang einer intensiven experimentellen und theoretischen Studie über eine beispiellose Klasse zinkreicher Übergangsmetallverbindungen mit Koordinationszahlen $CN \geq 8$ dar. Neben **MoZn12** sind auch $[\text{Ru}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnMe})_6]$ (**RuZn10**), $[\text{Rh}(\text{ZnCp}^*)_3(\text{ZnMe})_6]$ (**RhZn9**) und $[\text{M}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnMe})_4]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$, **NiZn8**, **PdZn8**, **PtZn8**) synthetisiert und kristallographisch charakterisiert worden (Schema 1.1, Abbildung 1.2) [54, 55]. Bindungsanalysen der Verbindungen **NiZn8**, **PdZn8** und **PtZn8** sowie deren Homologer waren Teil meiner Diplomarbeit [34]. Es wurde gezeigt, dass auch hier die direkten tangentialen Zn–Zn-Bindungen eine untergeordnete Rolle für die Stabilität der Verbindungen spielt. Eine detaillierte Zusammenfassung der Ergebnisse findet sich in Abschnitt 1.3.

Des weiteren konnten in der Zeit, in der die vorliegende Arbeit angefertigt wurde, auch cadmiumhaltige Verbindungen $[\text{Mo}(\text{CdMe})_9(\text{ZnCp}^*)_3]$ (**MoCd9Zn3**), $[\text{Pd}(\text{CdMe})_4(\text{ZnCp}^*)_4]$ (**PdCd4Zn4**) und $[\text{Pt}(\text{CdCp}^*)_4(\text{CdMe})_4]$ (**PtCd8**) [56], sowie Verbindungen mit ZnZnR -Liganden $[\text{M}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnZnCp}^*)_4]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$; **NiZn12**, **PdZn12**, **PtZn12**) [57] dargestellt und charakterisiert werden (Abbildung 1.3).

In diesen Molekülen liegen zwar zwölf Zinkatome vor, diese sind aber zu vier Cp^*ZnZn -Ketten und vier Cp^*Zn -Liganden angeordnet und erzeugen somit eine achtfache Koordination am Zentralatom. Tabelle 1.1 gibt alle bisher experimentell bekannten Verbindungen an. Schema 1.1 skizziert den experimentellen Zugang zu diesen Verbindungen.



Schema 1.1: Synthetischer Zugang zu den bisher bekannten zinkreichen Übergangsmetallverbindungen und ihrer Cd-Homologen. Synthesen durchgeführt von Mitgliedern der Arbeitsgruppe von Prof. R. A. Fischer an der Ruhr-Universität Bochum. Entnommen unseren gemeinsamen Publikationen [53, 54, 56, 57].

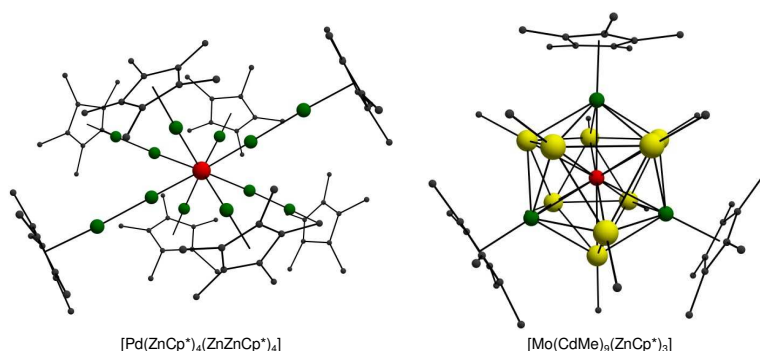


Abbildung 1.3: Molekülstrukturen von $[\text{Pd}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnZnCp}^*)_4]$ und $[\text{Mo}(\text{CdMe})_9(\text{ZnCp}^*)_3]$. Mo und Pd rot, Zn grün, Cd gelb, C schwarz, H-Atome zur besseren Übersichtlichkeit weggelassen. Die Kristallstrukturdaten wurden in der Arbeitsgruppe von Prof. R. A. Fischer aufgenommen und unseren gemeinsamen Publikationen [56, 57] entnommen.

Tabelle 1.1: Experimentell bekannte zinkreiche Übergangsmetallverbindungen und Homologe (Me = CH₃, Cp* = C₅Me₅.)

Metallkörper	Summenformel	Abkürzung	formale VE-Zahl	Ref.
MoGa ₄ Zn ₄	$[\text{Mo}(\text{GaMe})_4(\text{ZnCp}^*)_4]$		$6 + 8 + 4 = 18$	[53]
MoGa ₂ Zn ₈	$[\text{Mo}(\text{GaMe})_2(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnMe})_4]$		$6 + 4 + 4 + 4 = 18$	[53]
MoZn ₁₂	$[\text{Mo}(\text{ZnCp}^*)_3(\text{ZnMe})_9]$	MoZn12	$6 + 3 + 9 = 18$	[53]
MoZn ₁₂	$[\text{Mo}(\text{ZnCp}^*)_2(\text{ZnEt})_{10}]$		$6 + 2 + 10 = 18$	[53]
MoCd ₉ Zn ₃	$[\text{Mo}(\text{CdCp}^*)_3(\text{CdMe})_9]$	MoCd9Zn3	$6 + 3 + 9 = 18$	[56]
RuZn ₁₀	$[\text{Ru}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnMe})_6]$	RuZn10	$8 + 3 + 7 = 18$	[54]
RhGaZn ₇	$[\text{Rh}(\text{GaMe})(\text{ZnCp}^*)_3(\text{ZnMe})_4]$		$9 + 2 + 3 + 4 = 18$	[54]
RhZn ₉	$[\text{Rh}(\text{ZnCp}^*)_3(\text{ZnMe})_6]$	RhZn9	$9 + 3 + 6 = 18$	[54]
NiZn ₈	$[\text{Ni}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnMe})_4]$	NiZn8	$10 + 4 + 4 = 18$	[54]
PdZn ₈	$[\text{Pd}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnMe})_4]$	PdZn8	$10 + 4 + 4 = 18$	[54]
PtZn ₈	$[\text{Pt}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnMe})_4]$	PtZn8	$10 + 4 + 4 = 18$	[54]
PdCd ₄ Zn ₄	$[\text{Pd}(\text{CdMe})_4(\text{ZnCp}^*)_4]$	PdCd4Zn4	$10 + 4 + 4 = 18$	[56]
PtCd ₈	$[\text{Pt}(\text{CdCp}^*)_4(\text{CdMe})_4]$	PtCd8	$10 + 4 + 4 = 18$	[56]
PdGa ₂ Zn ₆	$[\text{Pd}(\text{GaCp}^*)_2(\text{ZnCp}^*)_2(\text{ZnZnCp}^*)_2]$		$10 + 4 + 2 + 2 = 18$	[57]
PtGa ₂ Zn ₆	$[\text{Pt}(\text{GaCp}^*)_2(\text{ZnCp}^*)_2(\text{ZnZnCp}^*)_2]$		$10 + 4 + 2 + 2 = 18$	[57]
NiZn ₁₂	$[\text{Ni}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnZnCp}^*)_4]$	NiZn12	$10 + 4 + 4 = 18$	
PdZn ₁₂	$[\text{Pd}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnZnCp}^*)_4]$	PdZn12	$10 + 4 + 4 = 18$	[57]
PtZn ₁₂	$[\text{Pt}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnZnCp}^*)_4]$	PtZn12	$10 + 4 + 4 = 18$	[57]

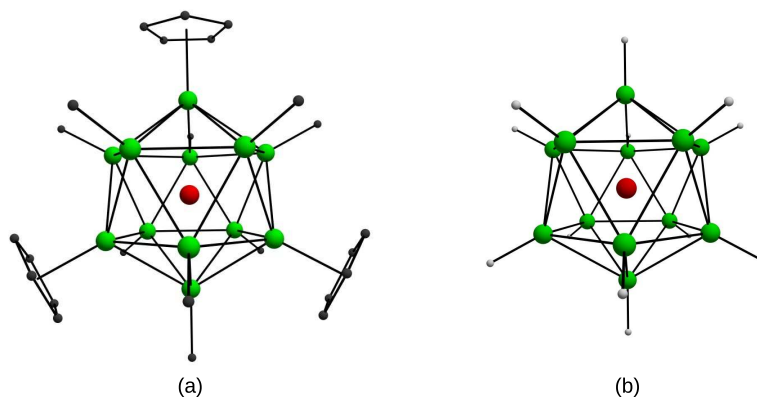


Abbildung 1.4: Berechnete Minimumstrukturen von (a) $[\text{Mo}(\text{ZnCp})_3(\text{ZnMe})_9]$ (Wasserstoffatome wurden zur besseren Übersicht entfernt) und (b) $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ (Mo rot, Zn grün, C schwarz und H grau).

Detaillierte Bindungsanalysen dieser Verbindungen sind Teil der vorgelegten Arbeit. Zunächst werden die Ergebnisse der im Vorfeld durchgeführten Studien in den folgenden beiden Abschnitten zusammengefasst.

1.2 Vorarbeiten zur Bindungssituation in $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{E} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) [34]

In diesem Abschnitt werden Ergebnisse aus meiner Diplomarbeit [34] zusammengefasst.

Auf dem RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau wurden Minimumstrukturen der Verbindungen $[\text{Mo}(\text{ZnCp})_3(\text{ZnMe})_9]$, $[\text{Mo}(\text{ZnMe})_{12}]$ und $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ berechnet. Die Unterschiede der berechneten Strukturen zur Molekülstruktur im Kristall sind klein (siehe Tabelle 1.2). Beim Austausch der organischen Reste durch Methylgruppen oder Wasserstoffatome verlängern sich in geringem Maße die Metall-Metall-Bindungen. Quantenchemische Rechnungen an den perfekt ikosaedrischen Modellverbindung $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ wurden zur Analyse der Bindungssituation der MoZn_{12} -Einheit in **MoZn12** durchgeführt.

Für systematische Studien an den vollständig wasserstoffs substituierten Modellverbindungen $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{E} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) wurden Geometrieoptimierungen durchgeführt, die ikosaedrische Minimumstrukturen ergaben. Der M-E-Kernabstand hängt nur in geringem Maße vom Zentralatom M ab und ist vor allem durch die Größe der Atome in der Peripherie bestimmt (Tabelle 1.3). Der Mo-Zn-Kernabstand ist deutlich größer als der Cr-Zn-Abstand. Die W-Zn-Bindung ist nur etwas länger als die Mo-Zn-Bindung. Gleiche Trends werden für alle M-Cd- und M-Hg-Abstände erhalten. Der Austausch von Zink durch Cadmium führt ebenfalls zu

Tabelle 1.2: Vergleich der Kristallstrukturdaten von $[\text{Mo}(\text{ZnCp}^*)_3(\text{ZnMe})_9]$ mit berechneten Strukturen gewählter Modellverbindungen. Kernabstände d in Å. Die Tabelle ist meiner Diplomarbeit [34] entnommen.

Verbindung	Methode	$d(\text{Mo-Zn})$	$d(\text{Zn-Zn})$	$d(\text{Zn-Me})$
$[\text{Mo}(\text{ZnCp}^*)_3(\text{ZnMe})_9]$	Kristallstruktur ^[a,b]	2.649	2.772	1.931
$[\text{Mo}(\text{ZnCp})_3(\text{ZnMe})_9]$	BP86/TZVPP ^[a]	2.673	2.810	1.977
$[\text{Mo}(\text{ZnMe})_{12}]$	BP86/TZVPP ^[a,c]	2.681	2.820	1.971
$[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$	BP86/TZVPP	2.684	2.822	–

[a] Angegeben sind die mittleren Abstände der leicht verzerrten Strukturen.

[b] Kristallstrukturanalysen wurden durchgeführt und ausgewertet in der Arbeitsgruppe Fischer, Ruhr-Universität Bochum.

[c] Rechnungen wurden durchgeführt und ausgewertet von Israel Fernández.

Tabelle 1.3: Geometriedaten der I_h -symmetrischen^[a] lokalen Minima von $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$. Abstände in Å. Frequenzrechnungen wurden nur für die in I_h -optimierten Strukturen durchgeführt (alle $i = 0$).

$\text{M}(\text{EH})_{12}$	Methode	$d(\text{M-E})$	$d(\text{E-E})$	$d(\text{E-H})$
$[\text{Cr}(\text{ZnH})_{12}]$	BP86/TZVPP (I_h)	2.610	2.744	1.553
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.616	2.750	1.546
$[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$	BP86/TZVPP (I_h)	2.684	2.822	1.552
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.689	2.827	1.537
$[\text{W}(\text{ZnH})_{12}]$	BP86/TZVPP (I_h)	2.695	2.834	1.550
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.696	2.834	1.543
$[\text{Cr}(\text{CdH})_{12}]$	BP86/TZVPP (I_h)	2.884	3.032	1.702
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.868	3.016	1.702
$[\text{Mo}(\text{CdH})_{12}]$	BP86/TZVPP (I_h)	2.931	3.082	1.700
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.919	3.069	1.698
$[\text{W}(\text{CdH})_{12}]$	BP86/TZVPP (I_h)	2.937	3.088	1.698
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.922	3.072	1.696
$[\text{Cr}(\text{HgH})_{12}]$	BP86/TZVPP (I_h)	2.903	3.052	1.680
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.893	3.042	1.683
$[\text{Mo}(\text{HgH})_{12}]$	BP86/TZVPP (I_h)	2.949	3.100	1.678
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.941	3.092	1.680
$[\text{W}(\text{HgH})_{12}]$	BP86/TZVPP (I_h)	2.954	3.106	1.676
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.942	3.093	1.678

[a] Bei Geometrieoptimierungen in D_{2h} sind die gefundenen lokalen Minima mit einer Genauigkeit ≤ 0.001 Å I_h -symmetrisch.

deutlich größeren Kernabständen, die in den Quecksilberverbindungen nochmals etwas vergrößert werden.

Die I_h -Punktgruppe enthält die irreduziblen Darstellungen a_g , t_{1g} , t_{2g} , g_g , h_g , a_u , t_{1u} , t_{2u} , g_u und h_u . Atomorbitale in s -, p - und d -Symmetrie fallen in die irreduziblen Darstellungen a_g , t_{1u} und h_g . Radiale Bindungen des Zentralatoms mit Atomen in ikosaedrischer Umgebung werden also in diesen drei irreduziblen Darstellungen beschrieben. Molekülorbitale anderer irreduzibler Darstellungen können nur tangential Wechselwirkungen beschreiben. In $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ sind die höchsten besetzten Molekülorbitale (HOMOs) ein Satz dreifach entarteter $12t_{1u}$ -Molekülorbitale (MOs), gefolgt von einem Satz fünffach entarteter $12h_g$ -MOs. Das HOMO-2 ist ein totalsymmetrisches $9a_g$ MO und das HOMO-3 gehört zur $8t_{2u}$ irreduziblen Darstellung. Im ersten Teil der Abbildung 1.5 sind die entsprechenden vier MO-Sätze abgebildet. Sie beschreiben den Hauptteil der Mo-Zn-, Zn-Zn- und Zn-H-Wechselwirkungen. Im HOMO ($12t_{1u}$) sind Wechselwirkungen der Valenz- p -Orbitale von Zink (Zn_p -AOs) mit den Wasserstoffatomen, mit den Valenz- p -Orbitalen von Molybdän (Mo_p -AOs) und untereinander enthalten. Das HOMO-1 ($12h_g$) beschreibt Wechselwirkungen der Zn_p -AOs mit Wasserstoffatomen und den Mo_d -AOs, das HOMO-2 ($9a_g$) die gleichen Wechselwirkungen mit dem Valenz- s -Orbital von Mo (Mo_s). Im HOMO-3 ($8t_{2u}$) sind nur Zn-H-Bindungen enthalten, es gibt keine Valenz-AOs am Zentralatom mit passender Symmetrie. Es gibt jeweils drei weitere MO-Sätze, die Mo-Zn-Wechselwirkungen beschreiben: Das $11h_g$ MO enthält Wechselwirkungen der Zn_s -AOs untereinander und mit der Mo_d -AOs und das $11t_{1u}$ entsprechende Zn_s - Mo_p -Wechselwirkungen. Das energetisch tiefste Valenz-MO von $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ ($7a_g$) enthält σ -artige Zn-Beiträge und Koeffizienten von Mo_s -AOs. Letzteres Orbital ist im zweiten Teil von Abbildung 1.5 dargestellt, zusammen mit Darstellungen der übrigen Valenz-MOs von $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$, die allesamt hauptsächlich Linearkombinationen der Zn_d -AOs sind. In Abbildung A.1 im Anhang sind die Energielevel der Valenz-MOs aller $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$ aufgetragen. Teilweise ändern sich die Reihenfolge der höchsten besetzten h_g - und t_{1u} -MOs und jene der t_{2u} - und a_g -MOs.

Ein Hinweis auf die Rolle der Valenz-MOs der $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$ für die Stabilisierung der Verbindung liefern die topologischen Analysen der Elektronendichten entsprechend der *Atoms-In-Molecules* Theorie (AIM). In $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ gibt es radiale Mo-Zn- und Zn-H-, aber keine tangentialen Zn-Zn-Bindungspfade (Abbildung 1.6). Auch in den anderen untersuchten Zinkverbindungen werden keine tangentialen Bindungspfade gefunden, allerdings bei den homologen $[\text{Cr}(\text{CdH})_{12}]$, $[\text{Cr}(\text{HgH})_{12}]$ und $[\text{Mo}(\text{HgH})_{12}]$. Da nicht erwartet werden kann, dass die Bindungssituation in den letztgenannten drei Verbindungen grundlegend anders ist als jene in den anderen sechs $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$, ist davon auszugehen,

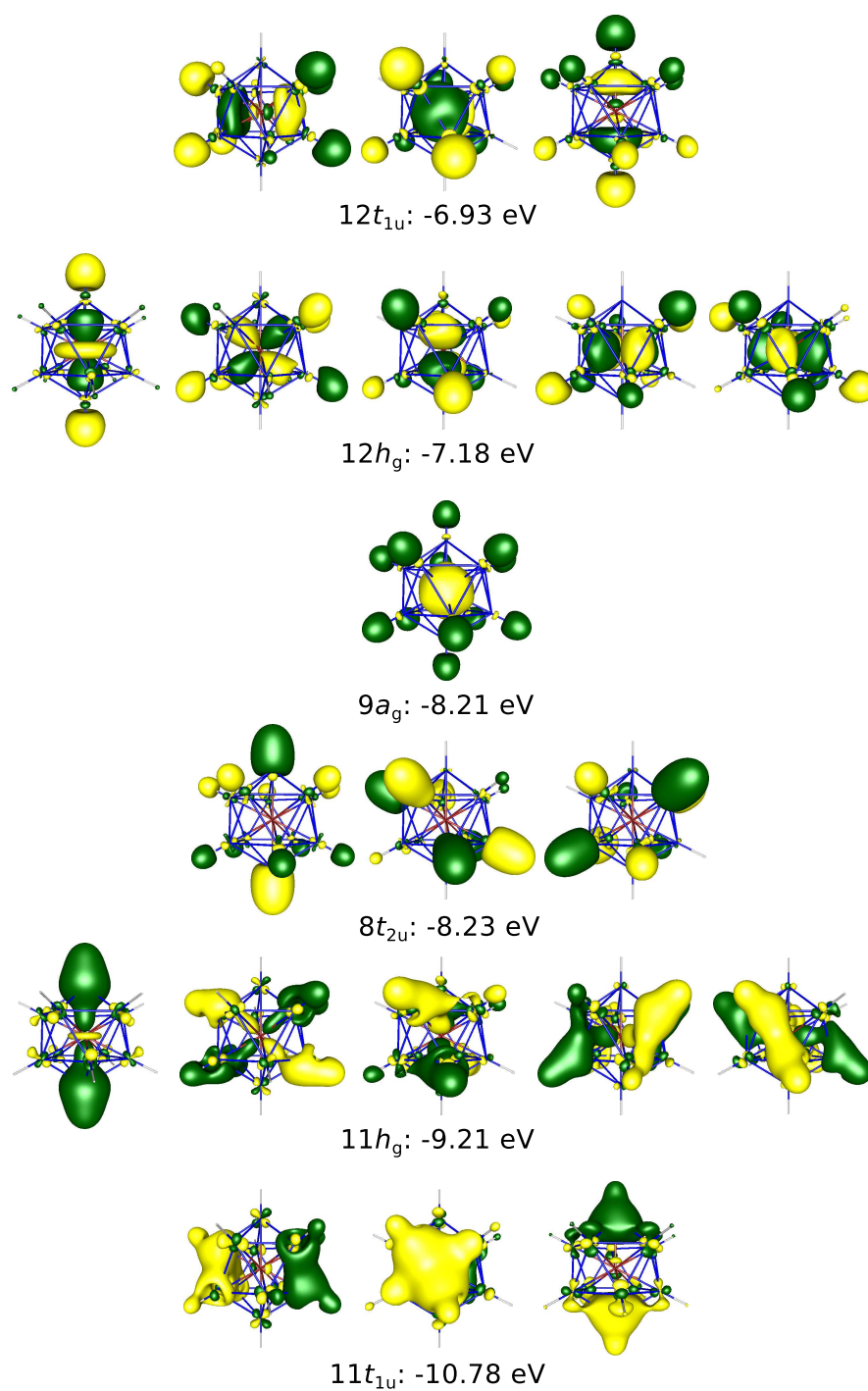


Abbildung 1.5: Besetzte Valenzmolekülorbitale von $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$. Isoflächen bei ± 0.033 a.u.

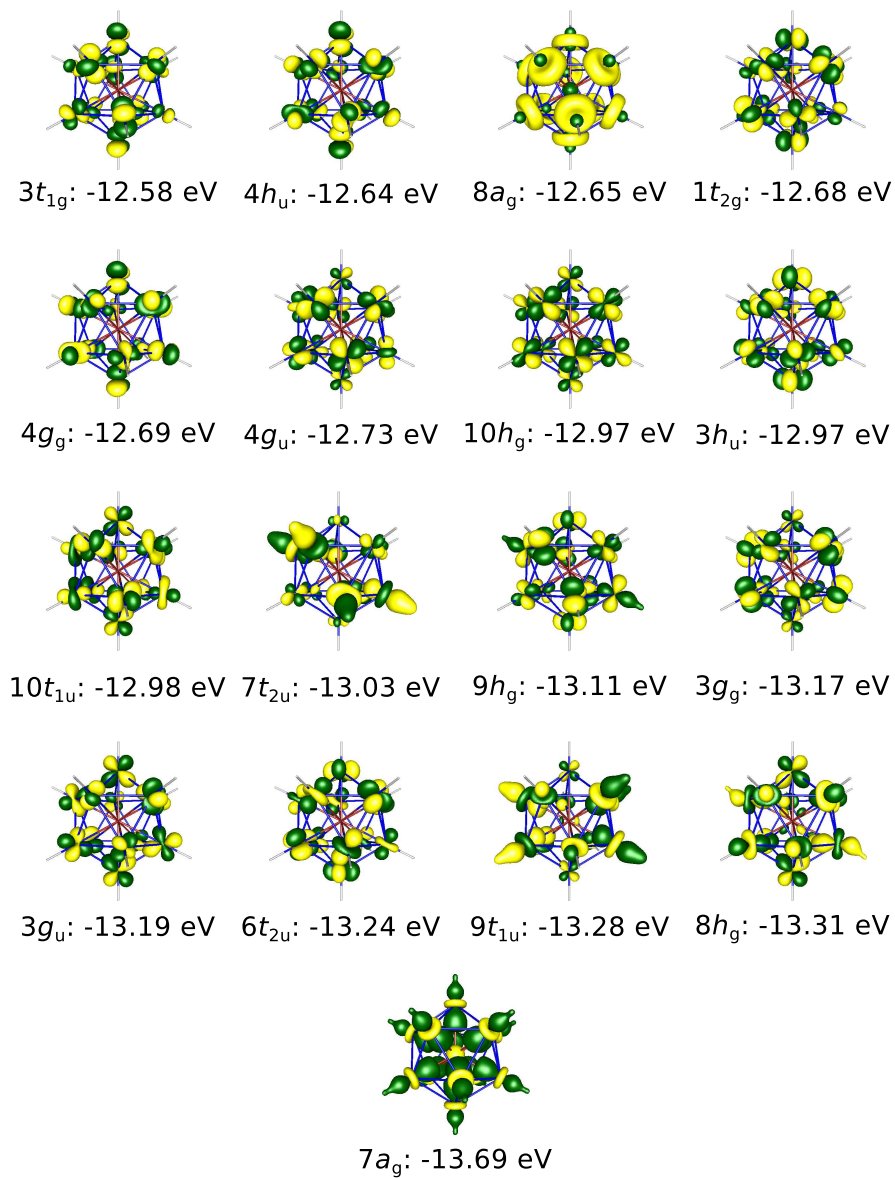


Abbildung 1.5: (Fortsetzung) Besetzte Valenzmolekülorbitale von $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$. Isoflächen bei ± 0.033 a.u.

dass die $[M(EH)_{12}]$ Grenzfälle für die Existenz tangentialer Bindungspfade sind. Dies spräche für das Vorliegen schwacher tangentialer Wechselwirkungen. Die Annahme, dass sich die Bindungssituationen der $[M(EH)_{12}]$ nicht grundlegend voneinander unterscheiden, wurde durch ergänzende Arbeiten, die im Ergebnisteil dieser Arbeit vorgestellt werden, bestätigt.

Energiedekompositionsanalysen (EDA) für die Fragmente $M + (EH)_{12}$ liefern einen Hinweis auf die Wichtigkeit der einzelnen irreduziblen Darstellungen für die Stabilisierung der radialen Wechselwirkungen. Es wurden verschiedene elektronische Zustände für die Fragmente getestet. Die systematischen Studien wurden mit den Zentralatomen im $ns^1(n-1)d^5$ -Septett-Zustand und den $(EH)_{12}$ in der entsprechenden $a_g^1 h_g^5$ Besetzung (Abbildung 1.7). Diese Fragmentierung liefert den niedrigsten Orbitalterm und repräsentiert außerdem die Symmetrie der Verbindung. Da die Wechselwirkungen mit den M_d -AOs entartet sind, sind auch nur Fragmentierungen mit d^0 , d^5 oder d^{10} Besetzung denkbar. Aufgrund der Elektronenkonfigurationen der Gruppe 5 Atome scheiden dabei d^0 und d^{10} aus. Aufgrund technischer Einschränkungen im ADF Programmpaket konnte die EDA nur in D_{2h} -Symmetrie durchgeführt werden. Umrechnungen in die irreduziblen Darstellungen der I_h -Punktgruppe konnten nur unter der Annahme durchgeführt werden, dass nur die irreduziblen Darstellungen a_g (Wechselwirkungen mit dem Mo_s -AO), h_g (Wechselwirkungen mit Mo_d -AOs) und t_{1u} (Wechselwirkungen mit Mo_p -AOs) zur Orbitalstabilisierung beitragen und Relaxierungen der $(EH)_{12}$ -Fragmentorbitale (FO), die nicht mit Orbitalen des Mo wechselwirken können, vernachlässigbar sind.

Es ergibt sich, dass für alle $[M(EH)_{12}]$ die Wechselwirkungen mit den M_p -Orbitalen sehr viel weniger zu den Orbitalstabilisierungen beitragen (maximal 7%, siehe Tabelle 1.4 für die Zinkverbindungen und Tabelle A.1 im Anhang für alle $[M(EH)_{12}]$), als die h_g und a_g irreduziblen Darstellungen, die Wechselwirkungen mit den einfach besetzten s - und d -AOs des Zentralatoms beschreiben. Je schwerer das Zentralatom, desto größer ist jeweils auch die Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} . Im Rahmen der hier vorgelegten Arbeit wurden EDA-NOCV Analysen durchgeführt. Diese Erweiterung der EDA wurde erst kürzlich entwickelt und erlaubt in den hier untersuchten Fällen einen tieferen Einblick in die Dekomposition des Orbitalterms ΔE_{orb} als die EDA. Die grundsätzlichen Trends zwischen den unterschiedlichen Verbindungen sind die selben wie in der EDA, sollen aber im größeren Zusammenhang dann im Ergebnisteil dieser Arbeit bei der Präsentation der EDA-NOCV Ergebnisse genauer diskutiert werden.

Die äußerst geringen Beiträge der t_{1u} irreduziblen Darstellung am ΔE_{orb} weisen darauf hin, dass die Mo–Zn-Wechselwirkung im p -artigen HOMO von $[Mo(ZnH)_{12}]$ (Abbildung 1.5) nur gering ist. Dieser MO-Satz beschreibt demnach vor allem Zn–

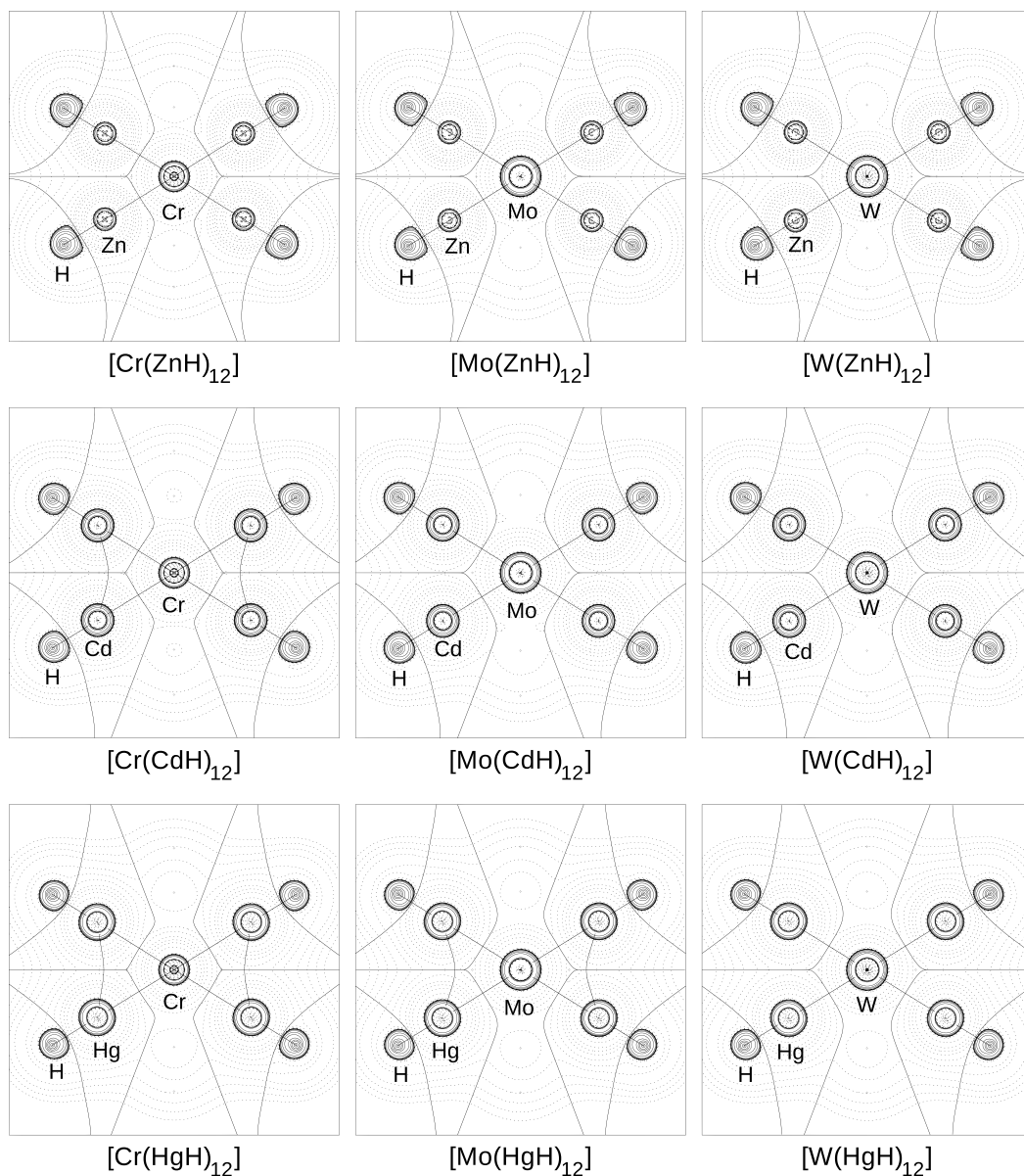


Abbildung 1.6: Laplace-Verteilungen $\nabla^2\rho$ und molekulare Graphen aller $[M(EH)_{12}]$. Durchgezogene Linien zeigen Bereiche mit $\nabla^2\rho < 0$, gestrichelte Linien mit $\nabla^2\rho > 0$. Durchgezogene Linien, die Atomkerne miteinander verbinden, stellen Bindungspfade dar, senkrecht dazu sind die Schnittstrecken der Nullflussflächen mit der betrachtete Ebene.

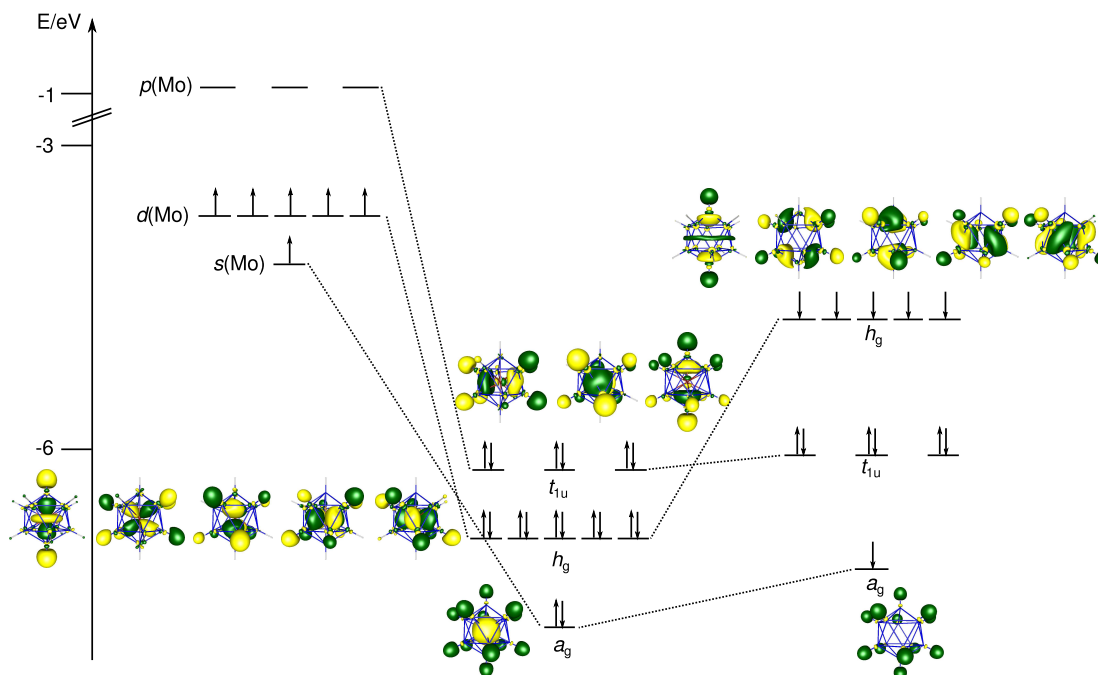


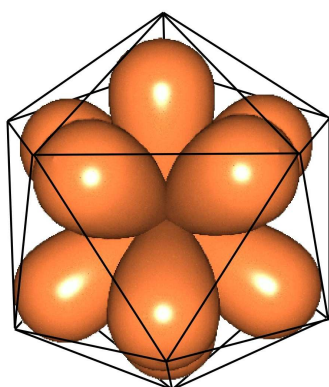
Abbildung 1.7: Korrelationsdiagramm von Mo + (ZnH)₁₂ für die EDA.

Tabelle 1.4: Ergebnisse der BP86/TZ2P+ Energiedekompositionsanalysen. Die Fragmente sind M(d^5s^1) und (ZnH)₁₂ ($a_g^1h_g^5$) in I_h -Symmetrie. Energien in kcal/mol.

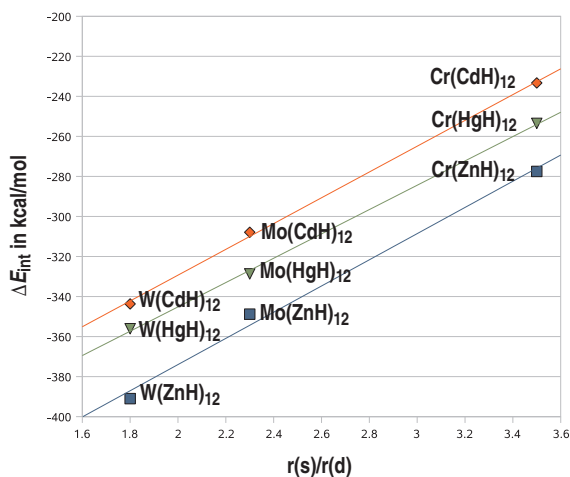
	Cr + (ZnH) ₁₂		Mo + (ZnH) ₁₂		W + (ZnH) ₁₂	
ΔE_{int}	-277.5		-348.8		-391.0	
ΔE_{Pauli}	495.0		594.5		606.4	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-452.6	(58.6%)	-540.1	(57.2%)	-581.0	(58.3%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-319.9	(41.4%)	-403.2	(42.8%)	-416.4	(41.8%)
$\Delta E(a_g)^{[b]}$	-107.4	(33.6%)	-96.4	(23.9%)	-86.7	(20.9%)
$\Delta E(h_g)^{[b]}$	-197.6	(61.8%)	-288.0	(71.5%)	-307.7	(74.0%)
$\Delta E(t_{1u})^{[b]}$	-14.8	(4.6%)	-18.3	(4.5%)	-21.5	(5.2%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .



(a)



(b)

Abbildung 1.8: (a) Schematische Darstellung der sechs sd^5 -Hybridorbitale. (b) Relation der Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} mit dem Verhältnis $r(s)/r(d)$ der Radien der Valenz- s - zu den Valenz- d -AOs der Zentralatome. Radien nach Desclaux [58].

H- und direkte Zn–Zn-Wechselwirkungen. Die wichtigen AOs des Zentralatoms für die Bindung zu den zwölf EH-Resten sind die einfach besetzten s - und d -AOs. Es wurde daher die Beschreibung der Bindung über sechs lineare E–M–E Zwei-Elektronen-Drei-Zentren-Bindungen mit sechs sd^5 -Hybridorbitalen am Zentralatom vorgeschlagen. Die sd^5 -Hybridorbitale ergeben eine ikosaedrische Koordinationsumgebung, die mit der Symmetrie der $[M(EH)_{12}]$ perfekt übereinstimmt (Abbildung 1.8a). Im Rahmen dieses Modells stehen zwölf Elektronen für M–E-Bindungen zur Verfügung, während die übrigen sechs Valenzelektronen für die tangentialen E–E-Bindungen verwendet werden können. Dies sind im Falle von $[Mo(ZnH)_{12}]$ die Elektronen in den $12t_{1u}$ Orbitalen (HOMO). Es sind dann 1/10 Elektronenpaare für jede der identischen E–E-Wechselwirkungen vorhanden. E–E-Wechselwirkungen sind demnach in den $[M(EH)_{12}]$ präsent, sollten aber nur sehr schwach sein. Dies erklärt auch die Ergebnisse der AIM-Analysen, dass manchmal tangentiale Bindungspfade vorhanden sind und manchmal nicht. Wird die Fähigkeit zur Hybridisierung der Zentralatome über den Quotienten der Radien r_0 der Valenzorbitale bestimmt – Orbitale ähnlicher Radien können nach der *Valence-Bond*-Theorie gut hybridisieren – dann ergibt sich ein linearer Zusammenhang zwischen ΔE_{int} und der Fähigkeit zur Hybridisierung der Zentralatome (Abbildung 1.8b).

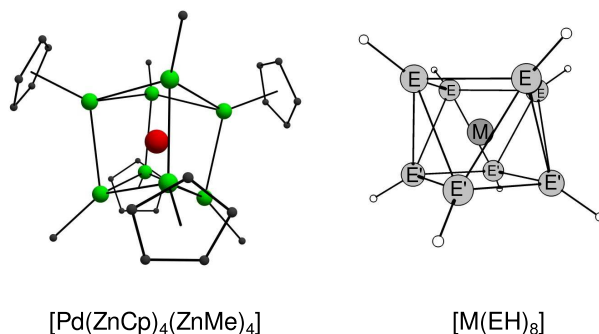


Abbildung 1.9: Minimumstruktur von [Pd(ZnCp)₄(ZnMe)₄] und den D_{4d} -symmetrischen [M(EH)₈]. Benennung der Atompositionen zur späteren Referenz.

1.3 Vorarbeiten zur Bindungssituation in [M(EH)₈] (M = Ni, Pd, Pt; E = Zn, Cd, Hg) [34]

Wie im vorherigen Abschnitt sollen auch hier Ergebnisse aus meiner Diplomarbeit [34] zusammengefasst werden, die für die vorliegende Arbeit relevant sind.

Es wurden Geometrieoptimierungen der experimentell bekannten Pd- und Pt-Verbindungen [Pd(ZnCp*)₄(ZnMe)₄] (**PdZn8**), [Pt(ZnCp*)₄(ZnMe)₄] (**PtZn8**) und [Pt-(CdCp*)₄(CdMe)₄] (**PtCd8**) durchgeführt, wobei analog zu den Untersuchungen von **MoZn12** die Cp*-Reste durch Cp ersetzt wurden. Die BP86/TZVPP-Kernabstände sind in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der Kristallstrukturanalysen (Tabelle 1.5). Wie bei **MoZn12** sind die berechneten Kernabstände etwas länger als die experimentell ermittelten.

Modellsysteme [M(EH)₈] (M = Ni, Pd, Pt; E = Zn, Cd, Hg) haben D_{4d} -symmetrische Minima. Die Geometrie entspricht der eines quadratischen Antiprismas. In Tabelle 1.6 sind die Kernabstände der D_{4d} -Strukturen aufgeführt. Die E–E-Kernabstände der Modellverbindungen sind deutlich länger als jene in den ikosaedrischen Strukturen. Während die berechneten Kernabstände der Modellsysteme [M(EH)₈] in guter Übereinstimmung mit jenen der experimentell bekannten Verbindungen sind, ist die Symmetrie des Metallkerns ME₈ durch die sterische Abstoßung der Cp*-Reste in den experimentell bekannten Molekülen verzerrt.

Wie im Falle von [Mo(ZnH)₁₂] beschreiben auch die drei höchsten besetzten MOs von [Pd(ZnH)₈] Wechselwirkungen der Zn_p-AOs mit Wasserstoffatomen und Pd_p-AOs (in den irreduziblen Darstellungen b_2 [p_z] und e_1 [p_x und p_y]), gefolgt von MOs, die Valenz- s - und - d -AO-Beiträge des Palladiums haben (a_1 [s und d_{z^2}], e_2 [d_{xy} und $d_{x^2-y^2}$] und e_3 [d_{xy} und d_{xz}]) (Abbildung 1.10). Aufgrund der niedrigeren Symmetrie der achtfach koordinierten Verbindungen sind die entsprechenden MOs nicht entartet. Auch bei

Tabelle 1.5: Vergleich der Kristallstrukturdaten der experimentell bekannten Verbindungen $[M(EMe)_4(ECp^*)_4]$ ($M = Pd, E = Zn$; $M = Pt, E = Zn, Cd$) mit berechneten Strukturen (zur Verringerung des Rechenaufwands wurden in den Rechnungen die Cp^* -Reste durch Cp ersetzt) Zusätzlich angegeben sind Kernabstände der hypothetischen Verbindung $[Pd(CdCp)_4(CdMe)_4]$ und der Modellverbindung $[Pt(CdMe)_8]$. Abstände in Å.

Verbindung	Methode	d(M-E _{Me})	d(M-E _{Cp})	d(E-E)	d(E-Me)
$[Pd(ZnMe)_4(ZnCp)_4]$	BP86/TZVPP	2.459	2.492	2.895	1.973
$[Pd(ZnMe)_4(ZnCp^*)_4]$	Kristallstruktur	2.419	2.452	2.878	1.950
$[Pd(CdMe)_4(CdCp)_4]$	BP86/TZVPP	2.688	2.672	3.132	2.154
$[Pt(ZnMe)_4(ZnCp)_4]$	BP86/TZVPP	2.477	2.507	2.916	1.969
$[Pt(ZnMe)_4(ZnCp^*)_4]$	Kristallstruktur	2.429	2.447	2.885	1.931
$[Pt(CdMe)_4(CdCp)_4]$	BP86/TZVPP	2.696	2.705	3.118	2.152
$[Pt(CdMe)_4(CdCp^*)_4]$	Kristallstruktur	2.620	2.591	3.095	2.169
$[Pt(CdMe)_8]$	BP86/TZVPP	2.695	–	3.267	2.158

Tabelle 1.6: Berechnete Minimumstrukturen von $[M(EH)_8]$. Abstände in Å. Winkel in Grad. Benennung der Kernpositionen entsprechend Abbildung 1.9.

$[M(EH)_8]$	Methode	d(M-E)	d(E-E)	d(E-E')	$\alpha(M-E-H)$
$[Ni(ZnH)_8]$	BP86/TZVPP	2.374	2.821	2.993	179.2
	BP86/TZ2P+	2.368	2.813	2.987	179.1
$[Pd(ZnH)_8]$	BP86/TZVPP	2.482	2.936	3.148	179.0
	BP86/TZ2P+	2.475	2.929	3.140	179.0
$[Pt(ZnH)_8]$	BP86/TZVPP	2.496	2.951	3.172	179.0
	BP86/TZ2P+	2.489	2.941	3.165	179.0
$[Ni(CdH)_8]$	BP86/TZVPP	2.588	3.073	3.264	178.9
	BP86/TZ2P+	2.574	3.056	3.248	178.9
$[Pd(CdH)_8]$	BP86/TZVPP	2.679	3.172	3.396	178.8
	BP86/TZ2P+	2.669	3.159	3.385	178.8
$[Pt(CdH)_8]$	BP86/TZVPP	2.692	3.184	3.416	178.8
	BP86/TZ2P+	2.682	3.171	3.406	178.8
$[Ni(HgH)_8]$	BP86/TZVPP	2.604	3.085	3.295	178.5
	BP86/TZ2P+	2.594	3.075	3.283	178.5
$[Pd(HgH)_8]$	BP86/TZVPP	2.699	3.179	3.432	178.5
	BP86/TZ2P+	2.693	3.174	3.437	178.4
$[Pt(HgH)_8]$	BP86/TZVPP	2.712	3.198	3.453	178.6
	BP86/TZ2P+	2.705	3.191	3.448	178.6

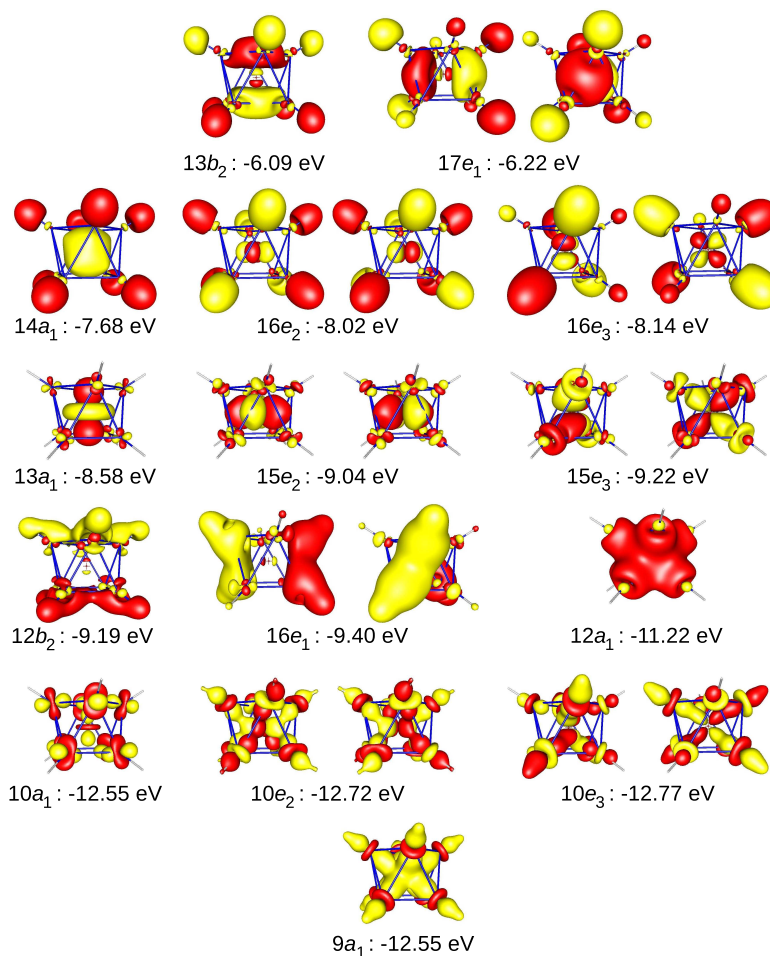


Abbildung 1.10: Besetzte Molekülorbitale von $[\text{Pd}(\text{ZnH})_8]$ mit Mischungskoeffizienten am Pd-Atom. Isoflächen bei 0.033 a.u.

den achtfach koordinierten Verbindungen finden sich viele MOs, die ausschließlich Linearkombinationen der Zn_d -AOs darstellen. Diese sind nicht abgebildet. In Abbildung A.2 im Anhang sind die Energielevels der besetzten Valenz-MOs von $[\text{Pd}(\text{ZnH})_8]$ dargestellt.

Topologische Analysen der Elektronendichten aller $[\text{M}(\text{EH})_8]$ liefern ausschließlich radiale M–E- und E–H-Bindungspfade. Tangentiale E–E-Bindungspfade werden in keinem Fall gefunden (siehe Abbildung A.3 im Anhang).

Energiedekompositionsanalysen wurden zwischen den Fragmenten M im $d^{10}s^0$ und $(\text{EH})_8$ im entsprechenden Singulett-Zustand (1A_1) durchgeführt. Bei gleichem Element E wird ein V-förmiger Trend ($\text{Pt} > \text{Ni} > \text{Pd}$) für die gesamte Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} in Abhängigkeit von der Ordnungszahl von M gefunden (siehe Tabelle 1.7 für $\text{E} = \text{Zn}$ und Tabelle A.2 im Anhang für alle $[\text{M}(\text{EH})_8]$). Der Anteil der Orbitalenergie

Tabelle 1.7: Ergebnisse der BP86/TZ2P+ Energiedekompositionsanalysen der Verbindungen $[M(\text{ZnH})_8]$ in D_{4d} -Symmetrie. Die Fragmente in den Zuständen $M(\text{ns}^0(n-1)d^{10})$ und $(\text{EH})_8 (^1A_1)$. Energien in kcal/mol.

	Ni + $(\text{ZnH})_8$		Pd + $(\text{ZnH})_8$		Pt + $(\text{ZnH})_8$	
ΔE_{int}	-246.3		-201.2		-279.0	
ΔE_{Pauli}	208.1		402.4		486.0	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-310.8	(68.4%)	-467.7	(77.5%)	-583.4	(76.3%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-143.6	(31.6%)	-135.8	(22.5%)	-181.6	(23.7%)
$\Delta E(a_1) (s, d_{z^2})^{[b]}$	-23.4	(16.3%)	-21.7	(16.0%)	-43.8	(24.1%)
$\Delta E(a_2)^{[b]}$	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)
$\Delta E(b_1)^{[b]}$	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)
$\Delta E(b_2) (p_z)^{[b]}$	-5.9	(4.1%)	-5.4	(4.0%)	-8.2	(4.5%)
$\Delta E(e_1) (p_x, p_y)^{[b]}$	-12.0	(8.3%)	-11.0	(8.1%)	-16.7	(9.2%)
$\Delta E(e_2) (d_{xy}, d_{x^2-y^2})^{[b]}$	-46.5	(32.4%)	-43.6	(32.1%)	-51.2	(28.2%)
$\Delta E(e_3) (d_{xz}, d_{yz})^{[b]}$	-55.8	(38.9%)	-54.1	(39.8%)	-61.7	(34.0%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

ΔE_{orb} an ΔE_{int} ist deutlich kleiner (20-30%) als im Falle der $[M(\text{EH})_{12}]$. Irreduzible Darstellungen, in die keine AOs der Zentralatome fallen (a_2 und b_2) haben vernachlässigbare Beiträge (-0.1 bis 0.0 kcal/mol) zu ΔE_{orb} . Wie bei $[M(\text{EH})_{12}]$ ist der Anteil der Orbitalwechselwirkungen des $(\text{EH})_8$ mit den M_p -AOs (irreduzible Darstellungen b_1 und e_2) deutlich geringer als jener mit den M_s - und M_d -AOs. Der Einfluss der Donierung aus dem $(\text{EH})_8$ -Fragment in die leeren M_s -AOs lässt sich nicht von der Stabilisierung durch die Rückdonierung aus dem d_{z^2} -AO des Zentralatoms in das $(\text{EH})_8$ -Fragment trennen, da beide in der irreduziblen Darstellung a_1 liegen. Im Rahmen der hier vorgelegten Arbeit wurden EDA-NOCV-Studien durchgeführt, die diese Unterscheidung nun erlauben. Daher sei auf eine genauere Diskussion der einzelnen Orbitalbeiträge auf das entsprechende Kapitel 5.1.3.2 im Ergebnisteil dieser Arbeit verwiesen. Dort werden auch die Trends von ΔE_{Pauli} und ΔE_{elstat} diskutiert.

2 Fragestellung

Primäres Ziel dieser Arbeit ist die Aufklärung der Bindungssituation in den synthetisierten zinkreichen Übergangsmetallverbindungen $[M(\text{ZnR})_n(\text{ZnR}')_m]$ mit quantenchemischen Methoden. Durch eine Erweiterung der Untersuchungen auf isovalenzelektronische Verbindungen sollen Trends in den Bindungseigenschaften und den Stabilitäten der Moleküle bezüglich der Stellung des Zentralatoms M und des Ligandenatoms ($\text{Zn} \rightarrow \text{Cd}, \text{Hg}$) im Periodensystem der Elemente diskutiert werden. Mit Hilfe der so erhaltenen Ergebnisse soll ein umfassendes Bindungsmodell für die untersuchten Verbindungen erarbeitet werden. Dabei wird Bezug genommen auf die konzeptionell einfachen Modelle zum Verständnis der Stabilität von Übergangsmetallverbindungen. Die Einordnung der untersuchten Verbindungen als endohedrale Übergangsmetallcluster einerseits oder Koordinationsverbindungen andererseits spielt dabei eine wesentliche Rolle.

Auf der Grundlage der beobachteten Gemeinsamkeiten aller untersuchten Verbindungen sollen Vorschläge für mögliche interessante synthetische Zielverbindungen erarbeitet und mit quantenchemischen Methoden überprüft werden.

Es müssen geeignete Modellverbindungen gefunden werden, mit deren Hilfe zentrale Eigenschaften der chemischen Bindung in den experimentell bekannten Verbindungen aufgeklärt werden können. Zur Abschätzung der relativen Stabilitäten der Moleküle müssen Modellreaktionen entwickelt werden.

Im Laufe der Arbeit wurde die EDA-NOCV, eine Weiterentwicklung der Energiedekompositionsanalyse, verwendet. Die Erfahrungen mit dieser Methode sind noch relativ gering. Deswegen ist ein Ziel dieser Arbeit auch, durch die Anwendung dieser Methode auf die hier untersuchten Verbindungen, das Potentials dieser Methode abzuschätzen und mögliche weitere Anwendungen aufzuzeigen. Diese Arbeit schließt daher neben dem Ausblick auf mögliche weitere Untersuchungen im bearbeiteten chemischen Themengebiet auch einen Ausblick auf mögliche Anwendungsgebiete der EDA-NOCV mit ein, da die gegenwärtige Literatur den Eindruck zulässt, dass dieses Potential noch nicht vollständig erkannt ist.

3 Theoretische Grundlagen

In diesem Kapitel wird die Herleitung der verwendeten theoretischen Methoden skizziert. Für ausführliche Diskussionen und Ableitungen wird auf gängige Lehrbücher zu wellenfunktionsbasierten *ab initio*-Methoden [59] und zur Dichtefunktionaltheorie [60] verwiesen. Eine Übersicht über den theoretischen Hintergrund quantenchemischer Rechnungen geben auch Lehrbücher zur Computerchemie [61, 62].

3.1 Die quantenmechanische Energie eines Systems

Nach der Quantenmechanik wird für ein System von Teilchen die Existenz einer Wellenfunktion Ψ postuliert. Das System ist durch Ψ vollständig beschrieben, obwohl Ψ keine observable Größe darstellt. Werte von Observablen entsprechen den Erwartungswerten o eines entsprechenden Operators \hat{O} , der auf Ψ einwirkt. Eine zentrale Observable eines Systems ist dessen Energie, die mit der Schrödinger-Gleichung berechnet werden kann. Deren zeitunabhängige Form ist durch Gleichung (3.1) [63] gegeben.

$$\hat{H}\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

\hat{H} steht für den Hamilton-Operator, dessen Erwartungswert die Energie E eines Systems ist. Für ein Ensemble aus n Elektronen und N Atomkernen wird \hat{H} in atomaren Einheiten in nicht-relativistischer Näherung durch Gleichung (3.2) beschrieben.

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2}_{\hat{T}_e} - \underbrace{\frac{1}{2} \sum_A^N \frac{1}{m_A} \nabla_A^2}_{\hat{T}_N} - \underbrace{\sum_i^n \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{V}_{Ne}} + \underbrace{\sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} + \underbrace{\sum_A^N \sum_{B>A}^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}}}_{\hat{V}_{NN}} \quad (3.2)$$

Hier zählt i über alle Elektronen und A über die Kerne mit den Massen m_A und den Kernladungszahlen Z_A . Die ersten beiden Terme, \hat{T}_e und \hat{T}_N , beschreiben die kinetische Energie der Elektronen und der Kerne. Darin ist ∇^2 der Laplace-Operator, in dem die zweifache Differentiation nach allen Raumrichtungen steht. Die folgenden Summanden beschreiben die Kern-Elektron-Anziehung (\hat{V}_{Ne}), die Elektron-Elektron-Abstoßung (\hat{V}_{ee}) und die Kern-Kern-Abstoßung (\hat{V}_{NN}). Dort ist r_{ij} der Abstand zwischen Teilchen i und j .

Die exakte Lösung der Schrödinger-Gleichung ist für 2-Teilchen-Systeme möglich. Größere Systeme sind nur über die Einführung von Näherungen zugänglich. Eine fundamentale Näherung ist die Separation von Kern- und Elektronenbewegungen und die Annahme der unbewegten Kerne (Born-Oppenheimer-Näherung) [64]. Diese Vereinfachung ist möglich, da die Elektronen aufgrund ihrer deutlich kleineren Masse sich um Größenordnungen schneller bewegen als die Kerne. Die kinetische Energie der Kerne wird Null und die potentielle Energie der Kern-Kern-Abstoßung konstant. Es bleibt der elektronische Hamilton-Operator \hat{H}_{el} (Gl. 3.3) dessen Einwirkung auf die Wellenfunktion die elektronische Energie E_{el} liefert (Gl. 3.4).

$$\hat{H}_{\text{el}} = -\frac{1}{2} \sum_i^n \nabla_i^2 - \sum_i^n \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_i^n \sum_{j>i}^n \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.3)$$

$$\hat{H}_{\text{el}} \Psi = E_{\text{el}} \Psi \quad (3.4)$$

Die Gesamtenergie E_{ges} des Systems ergibt sich dann durch die Addition des konstanten Beitrags der Kern-Kern-Abstoßung zur elektronischen Energie:

$$E_{\text{ges}} = E_{\text{el}} + E_{\text{N}} = E_{\text{el}} + \sum_A^N \sum_B^N \frac{Z_A Z_B}{r_{AB}} \quad (3.5)$$

Im Folgenden werden ausschließlich Berechnungsmethoden für die elektronische Energie beschrieben. Daher wird auf die Verwendung der Indizes el verzichtet.

3.2 Hartree-Fock-Näherung

Der Ansatz der Hartree-Fock-Näherung [65–67] ist die Konstruktion der elektronischen Gesamtwellenfunktion $\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n)$ aus Einelektronenwellenfunktionen $\chi_i(\mathbf{x}_j)$. Dabei muss neben der Normierung von Ψ das Pauli-Prinzip erfüllt werden, nachdem die Wellenfunktion antisymmetrisch bezüglich des Austauschs zweier Fermionen (in diesem Falle zweier Elektronen) sein muss. Die Konstruktion von Ψ als Slater-Determinante Φ_{Sl} (Gl. 3.6) [68] mit einem orthonormalen Satz $\{\chi_i\}$ erfüllt diese Bedingung.

$$\Phi_{\text{Sl}}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_n) = \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\mathbf{x}_1) & \chi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \chi_n(\mathbf{x}_1) \\ \chi_1(\mathbf{x}_2) & \chi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \chi_n(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ \chi_1(\mathbf{x}_n) & \chi_2(\mathbf{x}_n) & \dots & \chi_n(\mathbf{x}_n) \end{vmatrix} \quad (3.6)$$

Durch Einsetzen von Φ_{Sl} in die elektronische Schrödinger-Gleichung (3.4) wird das

entsprechende Energiefunktional $E[\{\chi_i\}]$ erhalten (Gl. 3.9).

$$\hat{H}\Phi_{\text{Sl}} = E[\Phi_{\text{Sl}}]\Phi_{\text{Sl}} \quad (3.7)$$

$$E[\Phi_{\text{Sl}}] = \left\langle \Phi_{\text{Sl}} \left| \hat{H} \right| \Phi_{\text{Sl}} \right\rangle \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} E[\{\chi_i\}] = & \sum_i^n \left\langle \chi_i(\mathbf{x}_1) \left| \hat{h}_i \right| \chi_i(\mathbf{x}_1) \right\rangle + \\ & \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n \left(\left\langle \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) \left| r_{12}^{-1} \right| \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) \right\rangle - \left\langle \chi_i(\mathbf{x}_1) \chi_j(\mathbf{x}_2) \left| r_{12}^{-1} \right| \chi_j(\mathbf{x}_1) \chi_i(\mathbf{x}_2) \right\rangle \right), \end{aligned} \quad (3.9)$$

wobei der Einelektronenoperator \hat{h}_i entsprechend Gleichung (3.10) eingeführt wurde.

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \quad (3.10)$$

Bei Einführung des Einelektronenintegrals h_{ii} , des Coulombintegrals J_{ij} und des Austauschintegrals K_{ij} wird Gleichung (3.11) erhalten, die Definition der Integrale ergibt sich durch Vergleich mit (3.9).

$$E[\{\chi_i\}] = \sum_i^n h_{ii} + \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.11)$$

Entsprechend den Gleichungen (3.9) und (3.11) ist bei Kenntnis der Einelektronenwellenfunktionen $\{\chi_i\}$ auch die Energie bekannt. Die $\{\chi_i\}$ selbst können durch die Anwendung des Variationstheorems ermittelt werden. Das Variationstheorem besagt, dass jede genäherte Wellenfunktion Φ , die die physikalischen Randbedingungen einhält, eine höhere Energie liefert als die exakte Wellenfunktion Ψ . Im Umkehrschluss bedeutet dies, dass jene zweier genäherter Wellenfunktionen ein System besser beschreibt, welche die niedrigere Energie liefert. Eine Minimierung des Energieausdrucks (3.11) nach $\{\chi_i\}$ unter Berücksichtigung der physikalischen Randbedingungen und der Orthonormalität der $\{\chi_i\}$ mit der Lagrange'schen Multiplikatorenregel liefert die Fock-Gleichungen (3.12), die die Lagrange-Multiplikatoren λ_{ij} und den Fock-Operator \hat{f}_i enthalten.

$$\hat{f}_i \chi_i = \sum_j \lambda_{ij} \chi_j \quad (3.12)$$

Durch eine unitäre Transformation werden Gleichungen der Form (3.13) erhalten,

$$\hat{f}_i \chi_i = \varepsilon_i \chi_i \quad (3.13)$$

in denen jeder Einelektronenwellenfunktion χ_i ein Energieeigenwert ε_i zugeordnet wird. Die so erhaltenen χ_i werden als kanonische Molekülorbitale bezeichnet. Der Fock-Operator \hat{f}_i hat die Form

$$\hat{f}_i = \hat{h}_i + \sum_j^n \left(\hat{J}_j - \hat{K}_j \right). \quad (3.14)$$

Im Fock-Operator sind der Coulomb-Operator \hat{J}_j und der Austauschoperator \hat{K}_j enthalten, die so definiert sind, dass sich durch Multiplikation von χ_i auf beiden Seiten das Coulomb- und Austauschintegral entsprechend Gleichung (3.11) erhalten werden. \hat{J}_j und \hat{K}_j und somit auch \hat{f}_i hängen folglich für jedes χ_i von den übrigen $\{\chi_j\}$ ab, weswegen (3.13) eine Pseudo-Eigenwertgleichungen ist und ein iteratives Lösungsverfahren über alle $\{\chi_i\}$ nötig ist.

Die Gesamtenergie des Mehrelektronensystems ergibt sich entsprechend Gleichung (3.15), da in jeder Einelektronenenergie die Wechselwirkung mit den anderen Elektronen enthalten ist, für jedes Paar von Elektronen also doppelt.

$$E[\{\chi_i\}] = \sum_i^n \varepsilon_i - \frac{1}{2} \sum_i^n \sum_j^n (J_{ij} - K_{ij}) \quad (3.15)$$

Die Fock-Gleichungen (3.12) stellen ein System gekoppelter Integro-Differentialgleichungen dar, welches zur praktischen Durchführung quantenchemischer Rechnungen nach dem LCAO-Ansatz (*linear combination of atomic orbitals*) [69, 70] in ein lineares Gleichungssystem überführt wird. Die kanonischen Molekülorbitale werden durch eine Linearkombination sogenannter Basisfunktionen $\{\phi_\mu\}$ konstruiert (Gl. 3.16).

$$\chi_i = \sum_\mu c_{\mu i} \phi_\mu \quad (3.16)$$

Die Minimierung der Gesamtenergie wird nun durch Variation der Mischungskoeffizienten $c_{\mu i}$ erreicht. Es ergibt sich die Matrix-Form der Roothaan-Hall-Gleichungen

$$\mathbf{F}\mathbf{C} = \mathbf{S}\mathbf{C}\boldsymbol{\varepsilon} \quad (3.17)$$

mit der Fock-Matrix \mathbf{F} , der Koeffizientenmatrix \mathbf{C} , der Überlappungsmatrix \mathbf{S} und der Diagonalmatrix der Einelektronenenergien $\boldsymbol{\varepsilon}$. Für die einzelnen Matrixelemente gelten

die Definitionen (3.18) bis (3.20).

$$(\mathbf{F})_{\mu\nu} = F_{\mu\nu} = \left\langle \phi_\mu \left| \hat{f} \right| \phi_\nu \right\rangle \quad (3.18)$$

$$(\mathbf{C})_{\mu i} = c_{\mu i} \quad (3.19)$$

$$(\mathbf{S})_{\mu\nu} = S_{\mu\nu} = \langle \phi_\mu | \phi_\nu \rangle \quad (3.20)$$

Die Elektronendichte ergibt sich im Hartree-Fock-Bild über die Summe der Quadrate aller Molekülorbitale.

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_i^N \chi_i^* \chi_i \quad (3.21)$$

Im LCAO-Ansatz kann sie über die Dichtematrix \mathbf{P} beschrieben werden:

$$\rho(\mathbf{r}) = \sum_{\mu\nu} P_{\mu\nu} \phi_\mu^* \phi_\nu \quad (3.22)$$

mit der Definition für die Dichtematrixelemente:

$$P_{\mu\nu} = \sum_i^N c_{\mu i}^* c_{\nu i} \quad (3.23)$$

3.3 Berechnung der Korrelationsenergie

Im Hartree-Fock-Verfahren wird Ψ aus Einelektronenfunktionen konstruiert und der Hamilton-Operator wird Einelektronenoperatoren überführt. Daraus folgt, dass die Coulomb-Wechselwirkung jedes einzelnen Elektrons mit dem gemittelten Feld der anderen Elektronen berechnet wird. Unberücksichtigt bleibt, dass die Position eines Elektrons direkt die anderen beeinflusst, da diese abgestoßen werden. Im Hartree-Fock-Bild kommen sich Elektronen unterschiedlichen Spins folglich zu nahe, die elektrostatische Wechselwirkung der Elektronen wird überschätzt. Der Energieanteil, der aufgrund dieser Nichterfassung der Korrelation der Elektronenbewegung nicht erhalten wird, ist die Korrelationsenergie E_{corr} . Sie ist die Differenz zwischen der exakten Energie im Rahmen der Born-Oppenheimer-Näherung E_{exact} und der Hartree-Fock-Energie E_{HF} (Gl. 3.24).

$$E_{\text{corr}} = E_{\text{exact}} - E_{\text{HF}} \quad (3.24)$$

Im Folgenden sollen Methoden zur Erfassung der Korrelationsenergie vorgestellt werden. Grundsätzlicher Ansatz der *post*-Hartree-Fock-Methoden ist die Annäherung von Φ an die exakte Wellenfunktion Ψ durch eine Linearkombination verschiedener Slater-Deter-

minanten Φ_i (Gl. 3.25).

$$\Phi = \sum_i a_i \Phi_i \quad (3.25)$$

So wird zu den Expansionskoeffizienten der Basisfunktionen in der Slater-Determinante ein weiterer Satz Koeffizienten eingeführt, der die Gewichtung der einzelnen Determinanten beschreibt. Die im Folgenden beschriebenen Methoden zur Erfassung möglichst großer Teile der Korrelationsenergie unterscheiden sich in der Wahl der erfassten Slater-Determinanten Φ_i und der Berechnung der Expansionskoeffizienten.

3.3.1 Konfigurationswechselwirkung (CI, Configuration Interaction)

Der konzeptionell einfachste Ansatz zur Erfassung der Korrelationsenergie ist das *Configuration Interaction*-Verfahren (CI). Die CI-Wellenfunktion Φ_{CI} wird als Linearkombination aus der Hartree-Fock-Grundzustandsdeterminante Φ_{HF} sowie Determinanten Φ_i , die einfache (*singles*, S), zweifache (*doubles*, D), dreifache (*triples*, T), usw. Anregungen dieses Grundzustands repräsentieren (Gl. 3.26).

$$\Phi_{\text{CI}} = a_{\text{HF}} \Phi_{\text{HF}} + \sum_S a_S \Phi_S + \sum_D a_D \Phi_D + \sum_T a_T \Phi_T + \dots \quad (3.26)$$

Gleichung (3.26) lässt sich mit einem Anregungsoperator \hat{T} entsprechend Gleichung (3.27) schreiben.

$$\Phi_{\text{CI}} = \hat{T}_{\text{CI}} \Phi_{\text{HF}} \quad (3.27)$$

\hat{T}_{CI} hat dann die Form

$$\hat{T}_{\text{CI}} = 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \dots, \quad (3.28)$$

wobei \hat{T}_1 alle einfach und \hat{T}_2 alle doppelt angeregten Determinanten erzeugt.

Die zugehörigen Expansionskoeffizienten werden variationell optimiert. Werden alle möglichen angeregten Determinanten für einen Basissatz einbezogen, so entspricht der Ansatz dem *full*-CI und im Rahmen der Basissatznäherung wird die vollständige Korrelationsenergie erfasst. Der Rechenaufwand ist allerdings auch für kleine Moleküle hierfür häufig zu hoch. Häufiger verwendete Ansätze als das *full*-CI sind die Einbeziehung nur der doppelt angeregten Determinanten (CID, mit $\hat{T}_{\text{CID}} = 1 + \hat{T}_2$) oder der einfach- und der doppelt angeregten Determinanten (CISD, mit $\hat{T}_{\text{CISD}} = 1 + \hat{T}_1 + \hat{T}_2$). Diese eingeschränkten CI-Verfahren (*truncated* CI) haben einen geringeren Rechenaufwand, erfassen aber große Teile der Korrelationsenergie.

3.3.2 Coupled Cluster (CC)

Eingeschränktes CI ist nicht größenkonsistent, das heißt, die Qualität der Rechnung hängt von der Größe des Systems ab: Ein Supermolekül, das aus zwei Molekülen in sehr weiter Entfernung besteht, ist mit einer *truncated* CI-Rechnung schlechter beschrieben als die beiden Moleküle in getrennten Rechnungen. Eine CISD-Rechnung erfasst zum Beispiel Determinanten bis zur zweiten Anregung. In den getrennt berechneten Systemen werden dann jeweils doppelte Anregungen erfasst, die im Supermolekül aber einer vierfachen Anregung entsprechen. Die Coupled Cluster Methode (CC) ist eine größenkonsistente Annäherung an *truncated* CI. Die CC-Wellenfunktion Φ_{CC} wird mit einem Anregungsoperator \hat{T} , der aus der Grundzustandsdeterminante die angeregten Determinanten erzeugt, konstruiert.

$$\Phi_{CC} = e^{\hat{T}_{CC}} \Phi_{HF} \quad (3.29)$$

Zur Anwendung des Anregungsoperators auf Φ_{HF} wird der exponentielle Ausdruck als Taylor-Reihe aufgelöst.

$$e^{\hat{T}_{CC}} = 1 + \hat{T}_{CC} + \frac{\hat{T}_{CC}^2}{2!} + \frac{\hat{T}_{CC}^3}{3!} + \dots \quad (3.30)$$

Im CCSD Verfahren ist $\hat{T}_{CCSD} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2$. Durch die Taylor-Entwicklung folgt, dass auch Determinanten höherer Anregungen in *truncated* CC Ansätzen erfasst werden. Im CCSD ergibt sich aus (3.30):

$$e^{\hat{T}_1 + \hat{T}_2} = \underbrace{1}_{\text{HF}} + \underbrace{\hat{T}_1}_S + \underbrace{\hat{T}_2 + \frac{\hat{T}_1^2}{2!}}_D + \underbrace{\frac{2\hat{T}_1\hat{T}_2}{2!}}_T + \underbrace{\frac{\hat{T}_2^2}{2!}}_Q + \dots \quad (3.31)$$

Die Terme \hat{T}_1^2 , $\hat{T}_1\hat{T}_2$ und \hat{T}_2^2 beschreiben hier sogenannte *disconnected* Cluster, die doppelten, dreifachen und vierfachen Anregungen entsprechen.

Die CC-Energie E_{CC} wird durch Gleichung (3.32) berechnet.

$$E_{CC} = \left\langle \Phi_{HF} \left| \hat{H} e^{\hat{T}_{CC}} \right| \Phi_{HF} \right\rangle \quad (3.32)$$

Gängige CC-Verfahren sind das CCSD sowie das CCSD(T)-Verfahren. In letzterem werden Korrekturen aus dreifach angeregten Determinanten aus störungstheoretischen Rechnungen unter Verwendung der CC-Amplituden angenähert.

3.3.3 Störungstheorie

Im störungstheoretischen Ansatz zur Erfassung der Korrelationsenergie wird der Hamilton-Operator als Summe des ungestörten Operators \hat{H}_0 und eines Störoperators $\lambda\hat{V}$ mit dimensionslosem Parameter λ angesetzt [71]. Die Wellenfunktion Φ wird als Taylor-Reihe der Eigenfunktion Φ_0 des ungestörten Operators entwickelt:

$$\Phi = \Phi_0^{(0)} + \lambda\Phi_0^{(1)} + \lambda^2\Phi_0^{(2)} + \dots \quad (3.33)$$

Hierin stehen die Korrekturen n -ter Ordnung der Wellenfunktion

$$\lambda^n\Phi_0^{(n)} = \lambda^n \frac{\partial^n \Phi_0^{(0)}}{\partial \lambda^n}. \quad (3.34)$$

Das Einsetzen dieser Operatoren und der Wellenfunktion in die Schrödinger-Gleichung (3.1) liefert als Erwartungswert des Hamilton-Operators eine Summe aus der Energie E_0 des ungestörten Systems und Energiekorrekturen n -ter Ordnung $\lambda^n E_0^{(n)}$. Eine Separation dieser Schrödinger-Gleichung entsprechend der Ordnung n der Parameter λ^n liefert Bestimmungsgleichungen für die Energiekorrekturen n -ter Ordnung. Gleichungen (3.35) - (3.38) definieren diese Bestimmungsgleichungen bis zur dritten Ordnung.

$$E_0^{(0)} = \langle \Phi_0^{(0)} | \hat{H}_0 | \Phi_0^{(0)} \rangle \quad (3.35)$$

$$E_0^{(1)} = \langle \Phi_0^{(0)} | \hat{V} | \Phi_0^{(0)} \rangle \quad (3.36)$$

$$E_0^{(2)} = \langle \Phi_0^{(0)} | \hat{V} | \Phi_0^{(1)} \rangle \quad (3.37)$$

$$E_0^{(3)} = \langle \Phi_0^{(0)} | \hat{V} | \Phi_0^{(2)} \rangle \quad (3.38)$$

Die Energiekorrektur erster Ordnung (3.36) ergibt sich aus der ungestörten Wellenfunktion. Erst für $E_0^{(2)}$ ist die Korrektur erster Ordnung der Wellenfunktion erforderlich. Die Störungskorrekturen der Wellenfunktion werden als Linearkombinationen der HF-Grundzustandsdeterminante Φ_{HF} und angeregter Determinanten konstruiert:

$$\Phi_0^{(1)} = \sum_i c_i \Phi_i^{(0)} \quad (3.39)$$

Die Definition der Mischungskoeffizienten c_i ergibt sich zu

$$c_k = \frac{\langle \Phi_k^{(0)} | \hat{V} | \Phi_0^{(0)} \rangle}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}} \quad (3.40)$$

und die Energiekorrektur zweiter Ordnung damit zu

$$E_0^{(2)} = \sum_k \frac{\left| \langle \Phi_k^{(0)} | \hat{V} | \Phi_0^{(0)} \rangle \right|^2}{E_0^{(0)} - E_k^{(0)}}. \quad (3.41)$$

Ausdrücke für Energiekorrekturen höherer Ordnung können entsprechend hergeleitet werden.

Störungstheoretische Ansätze unterscheiden sich durch die Wahl von \hat{H}_0 und \hat{V} . Im Møller-Plesset-Ansatz (MP) [72] ist \hat{H}_0 gleich der Summe der Fock-Operatoren $\sum_i^n \hat{f}_i$ über alle n Elektronen. $E_0^{(0)}$ ist dann die Summe der Orbitalenergien. \hat{V} wird so gewählt, dass die Energiekorrektur erster Ordnung die HF-Energie liefert, also $E_0^{(0)}$ um die doppelt gezählten Elektron-Elektron-Wechselwirkungen korrigiert (Gl. 3.42).

$$\hat{V} = \sum_i \sum_j \frac{1}{r_{ij}} - \sum_i^n V_{\text{HF}}(i) \quad (3.42)$$

Die erste Verbesserung der Energie gegenüber der HF-Energie liefert demnach erst Møller-Plesset zweiter Ordnung (MP2). Für $E_0^{(2)}$ ergibt sich Gleichung (3.43).

$$E_0^{(2)} = \sum_i^{\text{occ}} \sum_{j>i}^{\text{occ}} \sum_a^{\text{vir}} \sum_{b>a}^{\text{vir}} \frac{|\langle \chi_a \chi_b | \chi_i \chi_j \rangle - \langle \chi_a \chi_b | \chi_j \chi_i \rangle|^2}{\varepsilon_a + \varepsilon_b - \varepsilon_i - \varepsilon_j} \quad (3.43)$$

Die Indizes a und b zählen über virtuelle Orbitale, die Indizes i und j über besetzte. Da im Nenner des rechten Terms in Gleichung (3.43) die Differenz von besetzten und unbesetzten Orbitalenergien steht, wird diese Korrektur in Systemen mit sehr kleinen HOMO-LUMO Energieunterschieden sehr groß und die Methode versagt. Allgemein funktionieren störungstheoretische Ansätze unter der Annahme, dass die Störung klein gegenüber dem ungestörten System ist. Dies trifft auf Systeme mit kleinem HOMO-LUMO-Gap nicht zu, in denen auch HF schlechte Ergebnisse liefert.

Ein Ansatz zur generellen Verbesserung von MP2 stellt das *spin component scaled*-MP2 (SCS-MP2) [73] dar. Da im MP2 die Korrelation zwischen Elektronen ungleichen Spins unterschätzt wird, wird im SCS-MP2 die entsprechende Korrektur mit dem Faktor 6/5 skaliert, dieser Wert ergibt sich durch den Vergleich der MP2-Energie von H_2 (in dem nur zwei Elektronen ungleichen Spins vorliegen) mit *full*-CI Energien. Die Korrelationsenergie zwischen Elektronen gleichen Spins wird mit dem Faktor 1/3 verringert. Dieser Wert wurde empirisch durch die Anpassung von SCS-MP2 Reaktionsenergien an hochgenaue Rechnungen erhalten.

3.4 Dichtefunktionaltheorie

Die Dichtefunktionaltheorie (DFT) beschreibt die Energie E_{DFT} eines Moleküls als Funktional seiner Elektronendichte $\rho(\mathbf{r})$. In den wellenfunktionsbasierten *ab initio*-Verfahren wird dagegen die Energie E_{ai} als Funktional der Wellenfunktion Ψ dargestellt.

$$\begin{aligned} E_{\text{DFT}} &= E[\rho(\mathbf{r})] \\ E_{\text{ai}} &= E[\Psi(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \mathbf{x}_3, \dots, \mathbf{x}_n)] \end{aligned} \quad (3.44)$$

Der konzeptionelle Vorteil der DFT gegenüber *ab initio*-Methoden ist, dass das entsprechende Energiefunktional von drei und nicht von $4n$ Koordinaten abhängt. Die Existenz eines solchen (nicht bekannten) Energiefunktionals $E[\rho(\mathbf{r})]$ wird durch das erste, und ein Optimierungskriterium für die unbekannte Dichte durch das zweite Hohenberg-Kohn-Theorem bewiesen [74]. Analog zum Variationstheorem der *ab initio*-Methoden liefert die korrekte Grundzustandsdichte die niedrigste Grundzustandsenergie für ein gegebenes System.

Der Kohn-Sham-Ansatz [75] gibt das allgemeine Verfahren zur Konstruktion der in der Quantenchemie verwendeten Dichtefunktionale. Sie führen den Ausdruck des exakten Energiefunktionals wechselwirkender Elektronen zurück auf ein fiktives Funktional, welches die exakte Elektronendichte und Energie liefert, allerdings unabhängige Teilchen beschreibt. Zunächst wird das unbekannte Energiefunktional in exakt berechenbare und unbekannte Anteile separiert (Gl. 3.45). Der systemabhängige Ausdruck für die Kern-Elektron-Anziehung $V_{\text{Ne}}[\rho]$ ist bekannt. Nicht vollständig bekannt sind die Ausdrücke für die kinetische Energie der Elektronen $T[\rho]$ und die Elektron-Elektron-Wechselwirkung $V_{\text{ee}}[\rho]$.

$$E_0[\rho] = V_{\text{Ne}}[\rho] + T[\rho] + V_{\text{ee}}[\rho] \quad (3.45)$$

mit

$$V_{\text{Ne}}[\rho] = \int \rho(\mathbf{r}) v_{\text{Ne}} d\mathbf{r} . \quad (3.46)$$

Hier ist v_{Ne} das Potentialfeld der Elektronen im Feld der Kerne. Der Beitrag der Elektron-Elektron-Wechselwirkung wird in den Beitrag J und den Korrekturterm E_{nk} separiert:

$$V_{\text{ee}}[\rho] = \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1)\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 + E_{\text{nk}}[\rho] = J[\rho] + E_{\text{nk}}[\rho] \quad (3.47)$$

$J[\rho]$ ist hier bekannt und liefert die quasiklassische Coulomb-Wechselwirkung zweier Einelektronendichten $\rho(\mathbf{r}_1)$ und $\rho(\mathbf{r}_2)$. E_{nk} ist der Korrekturterm, der nötig ist, da sich

die Elektronen korreliert bewegen.

Der Ausdruck für die kinetische Energie der Elektronen wird in einen exakt bekannten Anteil T_S und einen unbekannten Anteil T_C separiert (Gl. 3.48).

$$T[\rho] = T_S[\rho] + T_C[\rho] \quad (3.48)$$

T_S beschreibt die kinetische Energie des fiktiven Systems nicht wechselwirkender Elektronen, das die exakte Dichte liefert. T_S lässt sich über eine Slater-Determinante Θ_{Sl} beschreiben, die aus Einelektronenwellenfunktionen $\{\theta_i\}$, den Kohn-Sham-Molekülorbitalen (KS-MOs), aufgebaut ist. Für die nicht wechselwirkenden Elektronen ist die kinetische Energie in Analogie zum Hartree-Fock-Verfahren exakt bekannt:

$$T_S = -\frac{1}{2} \sum_i^n \langle \theta_i | \nabla^2 | \theta_i \rangle \quad (3.49)$$

$T_C[\rho]$ und $E_{\text{nk}}[\rho]$ sind die verbleibenden unbekannten Anteile von $E_0[\rho]$ und werden zum Austausch-Korrelations-Funktional $E_{\text{XC}}[\rho]$ zusammengefasst.

Durch die Einführung der Kohn-Sham-Orbitale können analog zu den Fock-Gleichungen die Eigenwertgleichungen (3.50)

$$\hat{f}_i^{\text{KS}} \theta_i = \varepsilon_i \theta_i \quad (3.50)$$

$$\hat{f}_i^{\text{KS}} = \left(-\frac{1}{2} \nabla_i^2 + \left[\int \frac{\rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_2 + v_{\text{XC}}(\mathbf{r}_1) - \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \right] \right) = \left[-\frac{1}{2} \nabla^2 + v_{\text{eff}}(\mathbf{r}_1) \right] \quad (3.51)$$

mit dem Kohn-Sham-Operator \hat{f}^{KS} und dem unbekannten Austausch-Korrelations-Potential

$$v_{\text{XC}} = \frac{\delta E_{\text{XC}}[\rho]}{\delta \rho} \quad (3.52)$$

erhalten werden. Über die Wahl des effektiven Potentials v_{eff} soll nun gewährleistet werden, dass die aus den KS-Orbitalen konstruierte Elektronendichte nicht wechselwirkender Teilchen der exakten Dichte entspricht. Dies geschieht über die Formulierung des Austausch-Korrelations-Funktional E_{XC} .

Praktisch wird das Austausch-Korrelations-Funktional E_{XC} in ein Austausch- E_X und ein Korrelations-Funktional E_C separiert (Gl. 3.53).

$$E_{\text{XC}}[\rho] = E_X[\rho] + E_C[\rho] \quad (3.53)$$

Das Austausch-Funktional lässt sich nach Slater [76] für das homogene Elektronengas

exakt lösen:

$$E_X[\rho] = -\frac{9\alpha}{8} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{1/3} \int \rho^{4/3}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}, \quad (3.54)$$

wobei α als variierbarer Parameter angesehen werden kann. Es gilt $\alpha = 1$ im Falle des exakten Slater-Funktional. Näherungsmethoden, die Austauschfunktionale dieses Typs verwenden, werden als *Local Density Approximation* (LDA) bezeichnet. Exakte Ausdrücke für die Korrelationsenergie sind für das homogene Elektronengas nicht bekannt. Vosko, Wilk und Nusair haben mit Hilfe von Monte-Carlo-Rechnungen verschiedene Korrelationsfunktionale entwickelt [77], darunter sind das VWN(V)- und das VWN(III)-Korrelationsfunktional heute die am häufigsten verwendeten.

LDA-Dichtefunktionale beschreiben inhomogene Dichten, wie sie in Molekülen vorkommen, nur unzureichend. Korrekturen des Austauschfunktionals in Abhängigkeit des Gradienten $\nabla\rho(\mathbf{r})$ der Elektronendichte im Rahmen der *Generalized Gradient Approximation* (GGA) liefern erfolgreiche Funktionale für die Molekülberechnung. Das GGA-Austauschfunktional E_X^{GGA} korrigiert ein LDA-Austauschfunktional E_X^{LDA} in Abhängigkeit des reduzierten Dichtegradienten s .

$$E_X^{\text{GGA}} = E_X^{\text{LDA}} - \int F(s) \rho^{4/3}(r) dr \quad (3.55)$$

mit

$$s = \frac{|\nabla\rho(\mathbf{r})|}{\rho^{4/3}(\mathbf{r})}. \quad (3.56)$$

In einer spinabhängigen Formulierung werden diese Ausdrücke über beide Spins summiert. Die Form des Funktionals $F(s)$ unterscheidet sich je nach gewähltem GGA-Austauschfunktional. Ein prominenter Vertreter der GGA-Austauschfunktionale ist das B88-Funktional von Becke [78], das in Kombination mit Perdew's P86-Korrelationsfunktional [79] im Rahmen dieser Arbeit hauptsächlich verwendet wurde.

In den *meta*-GGA-Funktionalen ist zusätzlich eine Abhängigkeit der Funktionale von der zweiten Ableitung der Elektronendichte implementiert. In dieser Arbeit wurde die Kombination aus Austausch- und Korrelationsfunktional von Tao, Perdew, Staroverov und Scuseria, TPSS [80], verwendet.

Alternativ werden auch Hybridfunktionale erfolgreich in der Molekülberechnung angewandt, wie zum Beispiel die Kombination aus Beckes B3-Austauschfunktional [81] mit dem LYP-Funktional von Lee, Yang und Parr [82]. Diese Kombination wird als B3LYP-Funktional [83] bezeichnet und ist das zur Zeit wohl am häufigsten verwendete Dichtefunktional in der Molekülberechnung.

3.5 Relativistische Effekte

Der Hamilton-Operator nach Gleichung (3.2) beschreibt den nicht-relativistischen Grenzfall der Quantenmechanik, da er in der zeitabhängigen Form der Schrödinger-Gleichung zu einer unterschiedlichen Behandlung von Raum- und Zeitkoordinaten führt. Die Koordinaten sind daher nicht Lorentz-invariant, was allerdings durch Einsteins spezielle Relativitätstheorie [84] gefordert ist. Es wird die relativistische Massenänderung und die daraus resultierende Orbitalkontraktion nicht erfasst, die insbesondere bei kernnahen Elektronen schwerer Elemente bedeutende Rollen spielen. Wegen der Orthogonalitätsforderung der Atomorbitale wirkt sich diese Orbitalkontraktion auch auf Valenzorbitale aus und hat somit einen bedeutenden Beitrag bei der Bindung schwerer Elemente [85, 86]. Eine relativistische Formulierung der Quantenmechanik ist die Klein-Gordon-Gleichung (3.58) [87, 88], die sich durch Anwendung des Korrespondenzprinzips auf die relativistische Masse-Impuls-Beziehung im feldfreien Raum (3.57) ergibt.

$$E^2 = c^2 \mathbf{p}^2 + m^2 c^4 \quad (3.57)$$

$$-\hbar^2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} \Psi = (-\hbar^2 c^2 \nabla^2 + m^2 c^4) \Psi \quad (3.58)$$

Der Klein-Gordon-Ansatz (3.58) liefert zwar korrekt die relativistische Energie eines Teilchens im feldfreien Raum, allerdings ist die aus dem Ansatz resultierende Dichteverteilung nicht positiv definit und stellt somit keine Wahrscheinlichkeitsdichte dar. Ein verbesserter Ansatz wurde von Dirac [89, 90] geliefert. Die Dirac-Gleichung (3.59) ist eine Differenzialgleichung erster Ordnung für Zeit- und Raumkoordinaten,

$$i\hbar \frac{\partial}{\partial t} \Psi = \left\{ \frac{\hbar c}{i} \boldsymbol{\alpha} \nabla + \boldsymbol{\beta} m_e c^2 + V \right\} \Psi \quad (3.59)$$

in der $\boldsymbol{\alpha} = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$ und $\boldsymbol{\beta}$ durch Reproduktion des Energiewerts (3.57) eines Partikels im feldfreien Raum ermittelt werden. Die einfachste Lösung stellen 4x4-Matrizen dar, die aus den Pauli-Matrizen $\vec{\sigma}$ [91] (Gl. 3.60) konstruiert werden.

$$\vec{\sigma} = (\sigma_x, \sigma_y, \sigma_z) = \left[\begin{pmatrix} 0 & 1 \\ 1 & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 0 & -i \\ i & 0 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} 1 & 0 \\ 0 & -1 \end{pmatrix} \right] \quad (3.60)$$

Die Eigenfunktion Ψ ist in diesem Fall ein 4-komponentiger Vektor $\vec{\Psi} = (\Psi_{L\alpha}, \Psi_{L\beta}, \Psi_{S\alpha}, \Psi_{S\beta})$, dessen Komponenten nach Dirac mit Elektronen negativer Ladung (*Large* Komponenten L) und Elektronen positiver Ladung (Positronen, *Small* Komponenten S), jeweils in den zwei verschiedenen Spinzuständen α und β – die in

der klassischen Quantenmechanik nur *ad hoc* eingeführt werden konnten – interpretiert werden [89]. Die *Small* Komponenten können in der stationären Form von Gleichung (3.59) ($i\hbar^{-1} \cdot \partial/\partial t \rightarrow E$) als Ausdruck der *Large* Komponenten formuliert werden. Es wird z.B. die Wood-Boring-Gleichung [92] erhalten.

$$\left\{ \frac{1}{2m_e} (\vec{\sigma} \cdot \hat{p}) \left(1 + \frac{E - V}{2m_e c^2} \right)^{-1} (\vec{\sigma} \cdot \hat{p}) + V \right\} \vec{\Psi}_L = E \vec{\Psi}_L \quad (3.61)$$

Wird der inverse Term entwickelt, so kann daraus die Pauli-Gleichung abgeleitet werden.

$$\left\{ \frac{\hat{p}^2}{2m_e} + V - \frac{\hat{p}^4}{8m_e^3 c^2} + \frac{Z\pi\delta(r)}{2m_e^2 c^2} + \frac{Z\hat{s} \cdot \hat{I}}{2m_e^2 c^2 r^3} \right\} \vec{\Psi}_L = E \vec{\Psi}_L \quad (3.62)$$

Die ersten beiden Terme sind der nicht-relativistische Hamilton-Operator, der dritte Term korrigiert entsprechend der relativistischen Masseabhängigkeit eines Körpers von seiner Geschwindigkeit, der vierte Term beschreibt die Darwin-Korrektur und der letzte Term die Spin-Bahn-Kopplung (\hat{s} ist der Spin- und \hat{I} der Drehimpulsoperator).

Aus der Wood-Boring-Gleichung (3.61) kann die *Zeroth Order Regular Approximation* (ZORA, Chang-Pelissier-Durand Methode) [93–95] abgeleitet werden, indem nach der Umformung

$$\left(1 + \frac{E - V}{2m_e c^2} \right)^{-1} = \frac{2m_e c^2}{2m_e c^2 - V} \left(1 + \frac{E}{2m_e c^2 - V} \right)^{-1} \quad (3.63)$$

der Ausdruck $(1 + E/(2m_e c^2 - V))^{-1}$ um $(E/(2m_e c^2 - V))^{-1}$ entwickelt wird, und nach nullter Ordnung abgebrochen wird:

$$\left(1 + \frac{E}{2m_e c^2 - V} \right)^{-1} \approx 1 \quad (3.64)$$

Die so erhaltene ZORA (Gleichung 3.65) berücksichtigt im dritten Term die Spin-Bahn-Kopplung.

$$\left\{ \frac{c^2 \hat{p}^2}{2m_e c^2 - V} + \frac{2c^2}{(2m_e c^2 - V)^2} - \frac{Z\hat{s} \cdot \hat{I}}{r^3} + V \right\} \vec{\Psi}_L = E \vec{\Psi}_L \quad (3.65)$$

3.6 Basissätze und effektive Kernpotentiale

In Molekülberechnungen werden nach der LCAO-MO-Methode die Molekülorbitale (MO) im Allgemeinen aus atomzentrierten Basisfunktionen (Atomorbitale, AO) konstruiert (Gleichung 3.16). Optimierte AO-Funktionen für die Atome sind in den Ba-

sisätzen zusammengefasst. Basissätze sollten in der Lage sein, mit möglichst wenigen Basisfunktionen die Gesamtwellenfunktion möglichst genau darzustellen. Die Form der Basisfunktionen orientiert sich zunächst an der Form der exakt bekannten Orbitale ϕ^H des Wasserstoffatoms. Die AOs werden in einen Radialteil R und einen Winkelanteil Y separiert, die durch die Hauptquantenzahl n , die Bahndrehimpulsquantenzahl l und die Magnetquantenzahl m_l charakterisiert sind.

$$\phi_{n,l,m_l}^H = R_{n,l} Y_{l,m_l} \quad (3.66)$$

Eigenfunktionen des Wasserstoffatoms (Gl. 3.67) haben eine $\exp\{-r\}$ -Abhängigkeit und eine Unstetigkeit am Kernort ($r = 0$).

$$\phi_{n,l,m_l}^{\text{STO}} = N \cdot Y_{l,m_l} \cdot r^{n-1} e^{-\zeta r} \quad (3.67)$$

Basisfunktionen dieser Form werden *Slater Type Orbitals* (STO) genannt. Hier stellt N die Normierungskonstante des AOs dar, r ist die Entfernung vom Kernort und ζ der Orbitalexponent.

Gaussian Type Orbitals (GTO, Gleichung 3.68) beschreiben die Atomfunktionen schlechter, sind allerdings mathematisch leichter zu behandeln, da es analytische Lösungen für die auftretenden Integrale gibt, während Integrale mit STO numerisch berechnet werden müssen. GTO haben eine $\exp\{-r^2\}$ -Abhängigkeit und sind daher am Kernort stetig.

$$\phi_{n,l,m_l}^{\text{GTO}} = N \cdot Y_{l,m_l} \cdot e^{-\zeta r^2} \quad (3.68)$$

Durch die Linearkombination mehrerer GTO können STO angenähert werden um die Elektronenverteilung an den Atomen besser zu beschreiben. Solche angenäherten STO werden als kontrahierte Gauss-Funktionen bezeichnet, sie sind aus sogenannten primitiven Gauss-Funktionen aufgebaut.

Minimale Basissätze beinhalten ein AO pro Elektron. Sie werden als *single- ζ* Basissätze bezeichnet. Durch Dekontraktion der kontrahierten Gauss-Funktionen kann dem Basissatz – bei steigendem Rechenaufwand – mehr Flexibilität für die Beschreibung der Elektronendichte gegeben werden. Sind 2, 3, (...) von einander unabhängige Basisfunktionen pro Elektron in einem Basissatz enthalten, dann hat dieser Basissatz *double-*, *triple-*, (...) *- ζ -Qualität*. Eine unterschiedlich starke Dekontraktion liefert *split valence* Basissätze: Kernnahe Elektronen können durch eine kontrahierte Basisfunktion beschrieben werden und die Valenzelektronen durch N verschiedene.⁵

⁵ Poples 6-31G Basissatz [96] beschreibt innere Elektronen mit einer kontrahierten Gauss-Funktion, die aus sechs primitiven besteht, während Valenzelektronen mit zwei kontrahierten Gauss-Funktionen

Für eine bessere Beschreibung der Elektronendichte in Abhängigkeit verschiedener Raumrichtungen werden Basissätzen Polarisationsfunktionen zugefügt, das sind Funktionen höherer Nebenquantenzahlen l . Diffuse Funktionen können Basissätzen zur Beschreibung von Molekülen mit einer weit ausgedehnten Elektronendichte – z. B. Anionen – zugefügt werden.

Neben dem *split valence* Ansatz gibt es weitere Möglichkeiten, den Rechenaufwand zur Beschreibung der Rumpfelektronen zu reduzieren. Die kernnahen Elektronen ändern sich im Allgemeinen während chemischer Prozesse nicht und sind daher für die quantenchemischen Betrachtungen häufig nur von geringem Interesse. In der *frozen core* Näherung werden Koeffizienten der Rumpforbitale im SCF-Zyklus nicht mehr optimiert. Effektive Kernpotentiale (*effective core potential*, ECP) modellieren den Effekt der Rumpforbitale zusammen mit dem Kern auf die äußeren Elektronen. Die kernnahen Elektronen werden dann nicht explizit berechnet. ECP können an atomare Anregungsenergien (*energy consistent*) oder die räumliche Verteilung (*shape consistent*) der äußeren Elektronen angepasst werden. Die entsprechenden Eigenschaften der Atome müssen vorher in hochgenauen *all electron* Rechnungen bestimmt werden. Wird dabei ein relativistischer Hamilton-Operator verwendet (vgl. Abschnitt 3.5), so modellieren die erhaltenen ECP auch die relativistischen Effekte, die im verwendeten Hamilton-Operator berücksichtigt wurden. Die Nutzung solcher ECP zur Berechnung von Molekülen erlaubt die implizite Behandlung von relativistischen Effekten, die explizit mit relativistischen Hamilton-Operatoren in Molekülberechnung nicht durchführbar oder mit sehr hohem Mehraufwand verbunden wären.

3.7 Geometrieoptimierung und Charakterisierung stationärer Punkte

Die Geometrieoptimierung ist die Suche nach kritischen Punkten auf der Potentialhyperfläche (PES), die die Energie eines Moleküls in Abhängigkeit der Kernkoordinaten beschreibt. Sie wird in Abhängigkeit von den Kernkoordinaten \mathbf{q} als Taylor-Reihe um den Punkt \mathbf{q}_0 entwickelt (Gl. 3.69).

$$E(\mathbf{q}) = E(\mathbf{q}_0) + \Delta\mathbf{q}\mathbf{g}^t + \frac{1}{2}\Delta\mathbf{q}^t\mathbf{H}\Delta\mathbf{q} \quad (3.69)$$

$\Delta\mathbf{q}$ bezeichnet den Suchschritt der Geometrieoptimierung, also die Änderung aller Kernkoordinaten auf der Suche nach dem Energieminimum. \mathbf{H} ist die Hesse-Matrix, die die zweifachen Ableitungen der Energie nach den Kernkoordinaten enthält. Nach dem New-

behandelt werden, eine davon besteht aus drei primitiven, eine aus einem primitiven GTO.

ton-Raphson-Verfahren wird

$$\Delta \mathbf{q} = -\mathbf{H}^{-1} \mathbf{g} \quad (3.70)$$

als Suchschritt gewählt. Dieser Schritt führt bei exakt harmonischen Potentialen direkt zum Minimum.

Die Berechnung der Hesse-Matrix in jedem Schritt des Newton-Raphson-Verfahrens ist rechenaufwendig. Quasi-Newton-Raphson-Verfahren berechnen im ersten Schritt einer Geometrieoptimierung eine genäherte Hesse-Matrix und schätzen dann in jedem Schritt eine Korrektur ab. Für die Berechnung dieser Korrektur gibt es verschiedene Algorithmen, denen gemeinsam ist, dass sie auf der Hesse-Matrix des jeweils vorherigen Schrittes und der Änderung des Energiegradienten \mathbf{g} zwischen dem letzten und dem aktuellen Schritt abhängen. Damit wird in jedem Schritt nur die Berechnung von \mathbf{g} benötigt.

Wenn im Startschritt einer Geometrieoptimierung die Hesse-Matrix nicht positiv definit ist, wird in der Optimierung ein Sattelpunkt auf der PES erreicht. Zur Charakterisierung der Natur eines stationären Punktes auf der PES, der durch die Geometrieoptimierung erhalten wurde, werden die Eigenfrequenzen der Schwingungen an diesem Punkt berechnet. Die Hauptnäherung bei der Berechnung von Schwingungsfrequenzen ist die Verwendung eines harmonischen Verlaufs der PES im Bereich des untersuchten stationären Punktes. Die Schrödinger-Gleichung für die Kernbewegung ist dann durch Gleichung (3.71) gegeben.

$$\left[-\sum_i^N \frac{1}{2m_i} \nabla_i^2 + V(\mathbf{q}) \right] \Xi(\mathbf{q}) = E \Xi(\mathbf{q}) \quad (3.71)$$

Hier zählt i über alle N Atome des Moleküls, m_i ist die atomare Masse des i -ten Atoms, V die potentielle Energie als Funktion der $3N$ Kernkoordinaten \mathbf{q} , Ξ ist die nukleare Wellenfunktion. In der Näherung des harmonischen Potentials ergibt sich dann

$$\left[-\sum_i^{3N} \frac{1}{2m_i} \frac{\partial^2}{\partial q_i^2} + \frac{1}{2} (\mathbf{q} - \mathbf{q}_{\text{eq}})^t \mathbf{H} (\mathbf{q} - \mathbf{q}_{\text{eq}}) \right] \Xi(\mathbf{q}) = E \Xi(\mathbf{q}) , \quad (3.72)$$

worin \mathbf{q}_{eq} die Gleichgewichtsstruktur definiert. Durch eine Transformation des Koordinatensystems $\mathbf{q} \rightarrow \mathbf{p}$ kann (3.72) in $3N$ eindimensionale Gleichungen der Form (3.73)

separiert werden.

$$\left[-\frac{1}{2\mu} \frac{\partial^2}{\partial p_i^2} + \frac{1}{2} k (p_i - p_{\text{eq},i})^2 \right] \Xi(p_i) = E_i \Xi(p_i) \quad (3.73)$$

Die Komponenten von \mathbf{p} sind dann linear unabhängige molekulare Freiheitsgrade, die Auslenkungen entlang dieser Freiheitsgrade sind die voneinander unabhängigen Schwingungsmoden. Die Eigenwerte von Gleichung (3.73) haben die Form

$$E_{i,n} = \left(n + \frac{1}{2} \right) h\omega_i \quad (3.74)$$

mit der Schwingungsquantenzahl n und der Eigenfrequenz ω_i

$$\omega_i = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu}}. \quad (3.75)$$

An Sattelpunkten n -ter Ordnung der Potentialhyperfläche werden n negative Kraftkonstanten erhalten, die dann nach (3.75) n imaginäre Eigenfrequenzen ergeben. Über die Zahl der imaginären Eigenfrequenzen lässt sich demnach die Natur eines stationären Punktes auf der PES ermitteln.

3.8 Analyse der chemischen Bindung

3.8.1 Energiedekompositionsanalyse nach Morokuma und Ziegler

Die von Morokuma [97] und Ziegler und Rauk [98, 99] entwickelte Energiedekompositionsanalyse (EDA) analysiert die Bindungsbildung in einem Molekül A–B (mit der Wellenfunktion Ψ_{AB} , der Elektronendichte ρ_{AB} und der Energie E_{AB}) aus den Fragmenten A^0 und B^0 in ihren elektronischen und geometrischen Grundzuständen Ψ_A^0 und Ψ_B^0 (und den entsprechenden Elektronendichten ρ_A^0 , ρ_B^0 und Energien E_A^0 , E_B^0). Im ersten Schritt werden die Fragmente in den elektronischen und geometrischen Zustand Ψ_A bzw. Ψ_B mit den entsprechenden Energien E_A und E_B gebracht, in dem sie im Gesamtmolekül vorliegen. Die für diesen Schritt benötigte Energie ist die Präparationsenergie ΔE_{prep} . Sie ist immer positiv.

$$\Delta E_{\text{prep}} = E_A - E_A^0 + E_B - E_B^0 \quad (3.76)$$

Die Gesamtwechselwirkungsenergie ΔE_{int} der Fragmente A und B im Molekül A–B ist definiert als die Energiedifferenz zwischen dem Gesamtmolekül und den Fragmenten in

ihren angeregten Zuständen Ψ_A und Ψ_B (Gleichung 3.77). Die Bindungsdissoziationsenergie D_e ergibt sich daher aus der Summe von ΔE_{int} und ΔE_{prep} .

$$\Delta E_{\text{int}} = E_{AB} - E_A - E_B \quad (3.77)$$

$$-D_e = \Delta E_{\text{prep}} + \Delta E_{\text{int}} \quad (3.78)$$

Im nächsten Schritt werden die Fragmente A und B aus unendlicher Entfernung in die Position gebracht, die sie im Molekül A–B haben. Sie bilden das sogenannte Promolekül, das durch das Hartree-Produkt $\Psi_A \Psi_B$ beschrieben wird. Die hierdurch erzeugte Änderung der Energie ist die quasiklassische elektrostatische Wechselwirkung ΔE_{elstat} .

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{elstat}} = & \sum_{\alpha \in A} \sum_{\beta \in B} \frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} + \int V_B(\mathbf{r}) \rho_A(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \\ & + \int V_A(\mathbf{r}) \rho_B(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \iint \frac{\rho(\mathbf{r}_1) \rho(\mathbf{r}_2)}{r_{12}} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 \end{aligned} \quad (3.79)$$

Das Hartree-Produkt $\Psi_A \Psi_B$ wird dann antisymmetrisiert und renormalisiert zu einem Zwischenzustand Ψ^0

$$\Psi^0 = N \hat{A} \{ \Psi_A \Psi_B \} \quad (3.80)$$

und die damit einhergehende, immer destabilisierende Energieänderung wird als Pauli-Repulsion ΔE_{Pauli} bezeichnet.

Im letzten Schritt wird Ψ^0 zur endgültigen Wellenfunktion des Gesamtmoleküls relaxiert. Dieser Schritt entspricht immer einer Stabilisierung des Systems. Es wird dabei der Beitrag der Orbitalwechselwirkung ΔE_{orb} an ΔE_{int} erhalten. Die Energieänderung in diesem Schritt lässt sich über die Änderung $\Delta \rho$ der Elektronendichte beschreiben. Für diese gilt mit den Dichtematrizen \mathbf{P}^0 vor und \mathbf{P} nach der Relaxierung:

$$\Delta \rho = \rho - \rho^0 = \sum_{\mu\nu} (P_{\mu\nu} - P_{\mu\nu}^0) \chi_\mu \chi_\nu = \sum_{\mu\nu} \Delta P_{\mu\nu} \chi_\mu \chi_\nu \quad (3.81)$$

Hier wurde die Differenzdichtematrix $\Delta \mathbf{P}$ definiert. Da in symmetrischen Molekülen $\Delta \mathbf{P}$ aus Blöcken der einzelnen irreduziblen Darstellungen Γ aufgebaut ist, kann ΔE_{orb} in Beiträge der verschiedenen Γ aufgeteilt werden.

$$\Delta E_{\text{orb}} = \sum_{\Gamma} \Delta E_{\text{orb}}(\Gamma) \quad (3.82)$$

Eine alternative Dekomposition von ΔE_{orb} wird durch die Erweiterung der EDA zur EDA-NOCV-Methode erreicht [100]. Hier wird der Orbitalterm in die Beiträge der

Deformationsdichten verschiedener Paare von *Natural Orbitals for Chemical Valence* (NOCV), die durch Diagonalisierung von $\Delta\mathbf{P}$ erhalten werden [101], aufgeteilt. Die NOCV-Eigenwerte v entsprechen der Ladung, die in der zugehörigen Deformationsdichte während der Bindungsbildung verschoben wird. Die EDA-NOCV stellt damit gleichzeitig eine Energiedekompositions- und eine Ladungsdekompositionsanalyse dar. Im Ergebnisteil dieser Arbeit kann gezeigt werden, dass mit der EDA-NOCV Informationen erhalten werden, die die klassische EDA nicht liefert.

3.8.2 Atomare Partialladungen

Eine Zuordnung atomarer Partialladungen basiert auf der Unterteilung eines Moleküls in seine Atome. Das Konzept der atomaren Partialladungen wird in der Chemie erfolgreich zum Verständnis von Bindungseigenschaften und von Reaktivität verwendet. In der Quantenmechanik wird ein System stets als Ganzes beschrieben und es ergibt sich aus ihr keine eindeutige Vorschrift für die Unterteilung des Moleküls in seine Atome. Prominenteste prinzipielle Ansätze zur Berechnung von atomaren Partialladungen mit quantenchemischen Methoden sind die Aufteilung der Wellenfunktion Ψ in atomare Anteile auf Grundlage der Basisfunktionen der jeweiligen Atome oder eine direkte Analyse der Elektronendichte.

Erstgenannte Methoden nutzen aus, dass im LCAO-MO-Ansatz das Gesamtmolekül bereits aus Atomen konstruiert wurde. Eine solche Methode ist die Partitionierung nach Mulliken [102]. Durch eine Expansion der Gesamtwellenfunktion in die AOs werden für jedes Molekülorbital χ_i Beiträge an der Elektronenbesetzung dieses Orbitals erhalten, die von einer einzelnen Basisfunktion ϕ_μ oder von zwei überlappenden Basisfunktionen stammen. Es gilt für die Gesamtelektronenzahl N :

$$N = \sum_i^{occ} \left(\sum_\mu c_{\mu i}^2 + \sum_{\mu \neq \nu} c_{\mu i} c_{\nu i} S_{\mu\nu} \right), \quad (3.83)$$

mit den Mischungskoeffizienten $c_{\mu i}$ des AO ϕ_μ für das Molekülorbital χ_i und dem Überlappungsintegral $S_{\mu\nu}$ entsprechend Gleichung 3.20. Die Beiträge in der ersten Summe werden jeweils dem Atomorbital ϕ_μ zugeschrieben, die Beiträge in der zweiten Summe werden nach Mulliken zwischen ϕ_μ und ϕ_ν gleich aufgeteilt. Summiert über alle MOs und alle AOs eines Atoms wird so die Population dieses Atoms erhalten. Da die Mulliken-Ladungen direkt aus den Basisfunktionen berechnet werden, weisen sie eine starke Basissatzabhängigkeit auf.

Vertreter jener Klasse von Populationsanalysen, die direkt die Elektronendichte ana-

lysieren, sind die topologische Analyse der Elektronendichte nach Bader (*Atoms-In-Molecules*, AIM) [103]. Sie weist jedem Atom einen klar definierten Raumbereich zu. Eine Integration der Elektronendichte über diesen Raum liefert dann die Elektronenpopulation dieses Atoms. Die AIM-Methode wird im Abschnitt 3.8.3 beschrieben. Die Hirshfeld-Ladungsanalyse [104] analysiert die Elektronendichte auf der Grundlage eines Promoleküls, das aus nicht miteinander wechselwirkenden Fragmenten besteht, die sich in der geometrischen Anordnung des Moleküls befinden. Sind diese Fragmente die freien Atome, dann werden atomare Partialladungen erhalten. Die Elektronendichten der Fragmente des Promoleküls werden überlagert und aufsummiert. Es wird dann für jeden Punkt im Raum bestimmt, wie groß der Beitrag eines jeden Fragments an der Elektronendichte in diesem Punkt ist. Anschließend wird die Wellenfunktion des Promoleküls relaxiert und für jeden Punkt der Hinzugewinn oder Verlust nach dem Aktionsprinzip zu jenen Anteilen den Fragmenten zugeschrieben, den sie im Promolekül an der Elektronendichte am entsprechenden Punkt hatten.

Populationsanalysen auf Basis der Elektronendichte haben den Vorteil, dass sie eine geringe Basissatzabhängigkeit aufweisen. Im Falle der Hirshfeld-Analyse hängen allerdings die erhaltenen Partialladungen von der Wahl der Fragmente ab. In dieser Arbeit wurden Hirshfeld-Partialladungen immer in Bezug auf sphärisch symmetrische Atome errechnet.

3.8.3 Topologische Analyse der Elektronendichte nach Bader

Die Topologie der Elektronendichte ρ eines Moleküls kann Maxima, Minima und Sattelpunkte erster und zweiter Ordnung aufweisen. Die Maxima [(3,−3)-kritische Punkte] der Elektronendichte befinden sich an den Kernorten. Nach der *Atoms-In-Molecules* Methode (AIM) von Bader [103] werden diese Punkte als kernkritische Punkte bezeichnet. Sattelpunkte erster Ordnung [(3,−1)-kritische Punkte] sind sogenannte bindungskritische Punkte. Diese Punkte sind über zwei aufsteigende Gradientenpfade der Elektronendichte mit zwei atomkritischen Punkten verbunden. Nach der AIM-Theorie sind diese bindungskritischen Punkte notwendige Bedingung für eine Bindung zwischen zwei Atomen, wobei auch Bader darauf hinweist, dass diese Bindungspfade nicht zwangsläufig mit den Bindungen in der Vorstellung der Chemiker in Einklang zu bringen sind [105]. Alle übrigen Gradientenpfade, die an den bindungskritischen Punkten starten, sind abfallend und enden im Unendlichen oder an (3,+1)-kritischen Punkten. Sie bilden die topologische Grenze zwischen den Atomen (*zero flux surface*, Nullflussfläche). Die (3,+1)-kritischen Punkte werden bei zyklischen Systemen erhalten, d.h. wenn Bindungspfade einen Ring bilden. (3,+3)-kritische Punkte sind absolute Minima der Elektronendichte

und treten in Käfigen auf, entsprechend werden sie als käfigkritische Punkte bezeichnet.

Physikalische Observablen können nach der AIM-Theorie auf Beiträge einzelner Atome zurückgeführt werden, die sich dann zur Gesamteigenschaft aufsummieren. So kann zum Beispiel die Elektronenzahl N_e eines Atoms k im Molekül durch Integration der Elektronendichte im Raumbereich Ω_k dieses Atoms, der durch die Nullflussflächen des Atoms begrenzt wird, berechnet werden.

$$N_e = \int_{\Omega_k} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (3.84)$$

Häufig wird auch die Elektronendichte an den bindungskritischen Punkten \mathbf{r}_c zur Charakterisierung der Bindung herangezogen. Beobachtet wird zum Beispiel, dass die Gesamtenergiedichte am bindungskritischen Punkt $H(\mathbf{r}_c)$ bei kovalenten Bindungen im Allgemeinen negativ ist [106]. Häufig wird bei kovalenten Bindungen auch ein stark negativer Wert von $[\nabla^2 \rho(\mathbf{r}_c)]$ gefunden [103, 106].

3.8.4 Bindungsordnungen nach Wiberg

Bindungsordnungen sind wie atomare Partialladungen ein chemisches Konzept, das keine quantenmechanische Observable darstellt. Bindungsordnungen, die auf quantenmechanischer Grundlage berechnet werden, tragen demnach immer eine gewisse Willkür bezüglich der gewählten Methode in sich. Eine konzeptionell einfache Methode zur Berechnung der Bindungsordnung zwischen zwei Atomen A und B sind die Bindungsindizes nach Wiberg W_{AB} [107], die sich direkt aus der Dichtematrix \mathbf{P} (Gleichung 3.23) ablesen lassen. W_{AB} ist die Summe der Quadrate aller Nicht-Diagonalelemente von \mathbf{P} , die Mischungen von AOs an Atom A und AOs an Atom B sind:

$$W_{AB} = \sum_{\mu \in A} \sum_{\nu \in B} P_{\mu\nu}^2 \quad (3.85)$$

Die Dichtematrix muss hierbei nicht zwangsläufig auf der Grundlage der Basisfunktionen des gewählten Basissatzes konstruiert sein. In dieser Arbeit werden die Wiberg-Bindungsindizes in der *Natural Atomic Orbital* (NAO) Basis angegeben. NAOs stellen nach Reed und Weinhold [108, 109] einen minimalen Basissatz zur Beschreibung der Atome im Gesamtmolekül dar, der durch eine festgelegte Abfolge von partiellen Diagonalisierungen der Dichtematrix erhalten wird. Die NAOs zeigen nur eine geringe Basissatzabhängigkeit, dies gilt dann auch für Eigenschaften, die unter Verwendung der NAOs berechnet werden.

4 Verwendete Methoden

Geometrieoptimierungen der in dieser Arbeit untersuchten Moleküle wurden auf der Grundlage der Energien und Gradienten auf GGA/DFT-Niveau unter Verwendung von Beckes Austauschfunktional B88 [78] und Perdews Korrelationsfunktional P86 [79] unter Verwendung des VWN(V)-Funktionals von Vosko, Wilk und Nusair [77] durchgeführt. Ahlrichs def2-TZVPP-Basissatz [110] mit *triple*- ζ -Qualität im Valenzbereich kam zur Anwendung. Dieser Basissatz verwendet Gauss-Funktionen. Es wurde die RI-Näherung [111] zur beschleunigten Berechnung von Vierzentrenintegralen unter Verwendung des zum Basissatz gehörenden Hilfsbasissatzes [112, 113] benutzt. In schweren Elementen wurden 28 (5. Periode) bzw. 60 (6. Periode) Rumpfelektronen durch energiekonsistente effektive Kernpotentiale [114] beschrieben. Diese Kombination aus Korrelations- und Austauschfunktional mit dem def2-TZVPP-Basissatz und den entsprechenden effektiven Kernpotentialen unter Anwendung der RI-Näherung wird im Folgenden als BP86/TZVPP bezeichnet.

Die BP86/TZVPP-Geometrieoptimierungen der vollständig wasserstoffsubstituierten Stammverbindungen wurden mit dem Programmpaket TURBOMOLE [115], Version 5.8.0, mit den Standardkriterien für SCF- und Geometriekonvergenz und einem etwas feineren Grid (m4) [116] zur numerischen Integration durchgeführt. Die Charakterisierung stationärer Punkte erfolgte durch die analytische Berechnung der Kraftkonstanten in der Hesse-Matrix [117, 118] mit dem AOFORCE-Modul [119] von TURBOMOLE, Version 5.9.1.

Die gefundenen Minimumstrukturen wurden mit CHEMCRAFT [120] auf höchstmögliche Symmetrie überprüft und gegebenenfalls mit entsprechenden Symmetrieeinschränkungen nachoptimiert und über eine Berechnung der Kraftkonstanten erneut charakterisiert.

Bei Geometrieoptimierungen der erweiterten Modellverbindungen mit Cp- und Me-Substituenten wurden mit der gleichen Kombination aus Korrelations- und Austauschfunktional unter Verwendung von Ahlrichs def2-SVP-Basissatz [110] die Energien und Gradienten berechnet, wobei für die Strukturauslenkungen zur Suche der Minimumstruktur in diesem Fall der Berny-Optimierungsalgorithmus [121, 122] des Programmpakets GAUSSIAN03 [123] zur Anwendung kam. Die Charakterisierung der so erhaltenen stationären Punkte erfolgte unter Verwendung des AOFORCE-Moduls durch die Berech-

nung der Hessematrix. Lokale Minimumstrukturen wurden auf die gleiche Weise unter Verwendung des größeren def2-TZVPP-Basissatzes nachoptimiert, aufgrund des hohen Aufwands allerdings nicht erneut über die Berechnung der Kraftkonstanten charakterisiert.

Die grafischen Darstellungen der lokalen Minima erfolgten mit dem Programm CHEMCRAFT. Kohn-Sham-Molekülorbitale der lokalen Minimumstrukturen auf BP86/TZVPP-Niveau wurden mit GOPENMOL [124] grafisch dargestellt.

Wiberg-Bindungsindizes wurden auf den BP86/TZVPP-Strukturen mit dem NBO3.1-Programm [125] in GAUSSIAN09 [126] berechnet, wobei die selbe Kombination aus B88- und P86-Funktional zum Einsatz kam, wie in den TURBOMOLE-Rechnungen (Keyword BVP86 im GAUSSIAN09-Input).

Topologische Analysen der Elektronendichte nach der *Atoms-in-Molecules* Theorie wurden mit dem Programmpaket AIMPAC [127] mit BP86/SVP//BP86/TZVPP Wellenfunktionsdateien von TURBOMOLE, Version 5.8.0, durchgeführt

Zur Berechnung von Reaktionsenergien wurden zusätzlich Einzelpunktrechnungen auf den BP86/TZVPP-Geometrien mit folgenden Dichtefunktionalen durchgeführt: (1) der Kombination aus Beckes Austauschfunktional B3 [81] und dem Korrelationsfunktional LYP von Lee, Yang und Parr [82], bezeichnet als B3LYP; (2) der Kombination aus dem Austausch- und dem Korrelationsfunktional PBE von Perdew, Burke und Ernzerhof [128]; (3) dem Hybridfunktional PBE0 von Perdew, Ernzerhof und Burke [129]; (4) der Kombination aus Slaters Austauschfunktional [76] und dem VWN(V)-Korrelationsfunktional von Vosko, Wilk und Nusair [77]; (5) dem *meta*-GGA TPSS von Tao, Perdew, Staroverov und Scuseria [80] und (6) dem *meta*-Hybridfunktional TPSSH von Staroverov, Scuseria, Tao und Perdew [130]. Bei ausgewählten Verbindungen wurden diese Funktionale auch zur Geometrieoptimierungen verwendet.

Energiedekompositionsanalysen (EDA) wurden mit dem Programm ADF [131–133], Version 2007.01, durchgeführt, EDA-NOCV mit ADF, Version 2009.01. Es kamen das BP86-Funktional und der STO-Basissatz TZ2P+ [134] mit *triple- ζ* -Qualität sowie ein Satz von Auxiliärbasen für die Näherung des Coulomb- und des Austauschpotentials zum Einsatz. Relativistische Effekte wurden mit der *zeroth order regular approximation* (ZORA) erfasst [93–95]. Diese Kombination aus Methode, Basissatz und ZORA wird im Folgenden als BP86/TZ2P+ bezeichnet. Die Genauigkeit der numerischen Integration [135, 136] wurde auf den internen Parameter 7 festgelegt, bei gleichzeitiger Verwendung der Standardwerte für die SCF- und Geometrieconvergenz. Nachoptimierungen der Geometrien der symmetrischen lokalen BP86/TZVPP-Minima wiesen nur eine minimal geänderte Geometrie auf. Die neuen stationären Punkte wurden nicht

nochmals über die Berechnung der Kraftkonstanten charakterisiert.

Angegebene Hirshfeld-Partialladungen sind den Rechnungen mit BP86/TZ2P+ entnommen. Als Referenz dienten dabei entsprechend dem ADF-Standard kugelsymmetrische Atome.

Die grafische Darstellung der NOCV-Deformationsdichten geschah mit dem Programm ADFVIEW [137].

5 Ergebnisse und Diskussion

Dieses Kapitel ist in vier Abschnitte aufgeteilt.

Im ersten Abschnitt werden die Bindungseigenschaften der zinkreichen Übergangsmetallverbindungen mit den Koordinationszahlen (CN) 12 und 8 diskutiert. Dies sind die Moleküle mit den zur Zeit höchsten bzw. niedrigsten experimentell bekannten CN in dieser Verbindungsklasse. Außerdem sind die neutralen $[M(EH)_{12}]$ und $[M(EH)_8]$ auch jene Moleküle, die bereits im Vorfeld zu dieser Arbeit untersucht wurden [34]. Aufgrund der hohen Symmetrie eignen sich die ikosaedrischen Moleküle besonders als Prototyp zur Diskussion genereller Bindungseigenschaften der zinkreichen Übergangsmetallverbindungen, weswegen an dieser Stelle einige weitergehende Studien zu den $[M(EH)_{12}]$ vorgestellt werden sollen.

Im zweiten Abschnitt wird durch die Untersuchung der Verbindungen $[M(EH)_9]$, $[M(EH)_{10}]$ und $[M(EH)_{11}]$ eine Brücke zwischen den im ersten Abschnitt diskutierten Molekülen geschlagen.

Im dritten Abschnitt wird untersucht, wie hohe CN in dieser Verbindungsklasse maximal erhalten werden können.

Im vierten Abschnitt wird der Effekt des Austauschs einzelner Liganden ZnH durch CdH sowie der Austausch von Substituenten in ZnH durch $ZnMe$, $ZnCp$, ZnF und $ZnCl$ auf die Bindung zu Zentralatomen untersucht.

Jeder Abschnitt endet mit einem Fazit, in dem die in diesem Abschnitt erhaltenen Ergebnisse zusammengefasst und in einen Gesamtzusammenhang gebracht werden.

5.1 Ergebnisteil 1. Homoleptische Verbindungen mit den Koordinationszahlen 12 und 8

5.1.1 Neutrale Verbindungen $[M(ER)_{12}]$ mit der Koordinationszahl 12

Im Vorfeld dieser Arbeit [34] wurden bereits Studien zur Bindungssituation in den Molekülen $[M(EH)_{12}]$ ($M = Cr, Mo, W$; $E = Zn, Cd, Hg$) durchgeführt. Deren Ergebnisse sind in der Einleitung im Abschnitt 1.2 dieser Arbeit zusammengefasst. Anschließend wurde durch umfangreiche ergänzende Untersuchungen ein tieferer Einblick in die Bindungssituation der $[M(EH)_{12}]$ erhalten, der hier präsentiert wird. Eine wichtige Rolle spielt insbesondere die Anwendung der EDA-NOCV [100] (vgl. Abschnitt 3.8.1) auf Basis der *Natural Orbitals for Chemical Valence* [101]. Diese stellt eine Erweiterung der EDA [97–99] dar und wurde im Jahr 2009 veröffentlicht. Im Laufe der hier vorgelegten Bindungsdiskussion wird der Vorteil der EDA-NOCV gegenüber der EDA für die hier untersuchten Systeme demonstriert.

Wie auch in der Diplomarbeit wird ein Versuch unternommen, die Stabilität der diskutierten $[M(EH)_{12}]$ in Hinblick auf ihre Synthetisierbarkeit über berechnete Reaktionsenergien von Modellreaktionen abzuschätzen. In der Diplomarbeit wurde die Stabilität gegenüber Hexacarbonylkomplexen gewählt. Die hier präsentierten Reaktionsenergien orientieren sich stärker am bisher gefundenen synthetischen Zugang zu den Verbindungen. Es soll auch der Einfluss verschiedener Dichtefunktionale auf erhaltene Ergebnisse diskutiert werden. Ziel dieser Diskussion ist eine Abschätzung über die Zuverlässigkeit der mit unserer Standardmethode BP86 gewonnenen Erkenntnisse für eine Verbindungsklasse, zu der es zur Zeit nur wenige experimentelle Daten gibt.

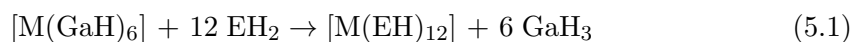
5.1.1.1 Geometrien und Energien

Im Rahmen meiner Diplomarbeit [34] wurde bereits die gute Übereinstimmung der mit BP86/TZVPP berechneten Gasphasenstrukturen mit der Molekülstruktur von $[Mo(ZnCp^*)_3(ZnMe)_9]$ (**MoZn12**) im Festkörper festgestellt. Im Folgenden soll der Einfluss verschiedener Dichtefunktionale auf die berechneten Geometrien diskutiert werden. Wie in [34] wurden in den quantenchemischen Rechnungen die Cp^* -Rest durch Cp ersetzt um den Rechenaufwand bedeutend zu reduzieren. Es wurden Geometrien mit LDA- (SVWN), GGA- (BP86, PBE), Hybrid- (B3LYP, PBE0), *meta*-GGA- (TPSS) und *meta*-Hybrid-Funktionalen (TPSSh) berechnet (siehe Kapitel 4). Neben BP86/TZVPP liefern auch PBE, PBE0, TPSS und TPSSh unter Verwendung des TZVPP-Basissatzes Bindungslängen in guter Übereinstimmung mit dem Experiment (Tabelle 5.1). Bindungslängen werden mit SVWN/TZVPP deutlich zu klein berechnet, B3LYP/TZVPP

überschätzt die Mo–Zn- und Zn–Zn-Abstände.

Bei allen verwendeten Methoden führt der Austausch der organischen Reste mit Wasserstoffatomen zu einer Verlängerung der M–E-Bindungen. Auch in den Stammverbindungen liefert B3LYP deutlich größere und SVWN deutlich kleinere Bindungslängen als die anderen fünf untersuchten Funktionale. Die Ergebnisse dieser anderen Funktionale sind einander sehr ähnlich. Alle untersuchten Dichtefunktionale sagen den selben Trend (siehe Abschnitt 1.2) beim Vergleich der Bindungslängen in Abhängigkeit der Zentralatome M oder der Ligandenatome E voraus. Mit höherer Ordnungszahl von M und E steigen die berechneten Kernabstände.

Zur Abschätzung der Stabilität und Zugängigkeit der Homologen von **MoZn12** wurden Reaktionsenergien von Modellreaktionen (Gleichung 5.1) berechnet, die in Anlehnung an die Synthese von **MoZn12** (siehe Schema 1.1) gewählt wurden.



Für die berechneten Reaktionsenergien (Tabelle 5.2) zeigt sich eine deutlich größere Methodenabhängigkeit als beim Vergleich der Geometrieparameter. Für die Darstellung von $[Mo(ZnH)_{12}]$ beispielsweise erstrecken sich die vorhergesagten Reaktionsenergien über den Bereich von wenigstens -58.9 kcal/mol (B3LYP) bis maximal -174.3 kcal/mol (SVWN). Dies sind die beiden Dichtefunktionale, die bei der Vorhersage der Bindungslängen am schlechtesten im Vergleich zum experimentellen Wert in **MoZn12** abgeschnitten haben. Werden sie für die Reaktionsenergien nicht berücksichtigt, so sagen die übrigen fünf Funktionale exoenergetische Reaktionen von wenigstens -89.9 kcal/mol (BP86) und maximal -123.7 kcal/mol (TPSS) voraus. Belastbare *ab initio*-Daten zum Vergleich konnten nicht erhalten werden. CCSD(T)/def2-SVP-Rechnungen aus meiner Diplomarbeit deuten an, dass die $[M(EH)_{12}]$ Multireferenzfälle sind. CCSD(T)-Rechnungen mit einem höheren Basissatz konnten nicht durchgeführt werden, da kein zur Verfügung stehendes quantenchemisches Programmpaket die I_h -Symmetrie der Verbindungen zur Verringerung des Rechenaufwands ausnutzen konnte.

Trotz der starken Abhängigkeit der berechneten Reaktionsenergien vom Dichtefunktional lassen sich Erkenntnisse über den möglichen Zugang anderer $[M(ER)_{12}]$ aus den erhaltenen Daten gewinnen: Die berechnete Reaktionsenergie für die Darstellung von $[Mo(ZnH)_{12}]$ ist mit allen Dichtefunktionalen exoenergetisch. Die Reaktion zu den Chromverbindungen $[Cr(EH)_{12}]$ sind im Vergleich zu $[Mo(EH)_{12}]$ bei gleichem E in allen Fällen weniger exoenergetisch (z.B. -69.6 kcal/mol für $[Cr(ZnH)_{12}]$ vs. -89.9 kcal/mol für $[Mo(ZnH)_{12}]$ mit BP86/TZVPP), die Darstellung von $[W(EH)_{12}]$ liefert immer die stärksten Energiegewinne (z.B. -94.0 kcal/mol für $[W(ZnH)_{12}]$ mit BP86/TZVPP). Da

Tabelle 5.1: M–E-Abstände in den zwölfach koordinierten Verbindungen [Mo(ZnCp*)₃(ZnMe)₉] und [M(EH)₁₂] (M = Cr, Mo, W; E = Zn, Cd, Hg) in Å. Vergleich der berechneten Gasphasenstrukturen verschiedener Methoden mit der Molekülstruktur aus der Kristallstrukturanalyse [53].

		BP86/ TZVPP	B3LYP/ TZVPP	PBE/ TZVPP	PBE0/ TZVPP	SVWN/ TZVPP	TPSS/ TZVPP	TPSSh/ TZVPP	X-ray
[Mo(ZnCp*) ₃ (ZnMe) ₉]	Mo-Zn								2.636-
									2.677
	Zn-Zn								2.724-
									2.853
[Mo(ZnCp) ₃ (ZnMe) ₉]	Mo-Zn	2.667- 2.679	2.704- 2.710	2.663- 2.680	2.664- 2.674	2.571- 2.593	2.638- 2.658	2.643- 2.656	
	Zn-Zn	2.800- 2.839	2.836- 2.865	2.802- 2.834	2.803- 2.812	2.704- 2.739	2.774- 2.804	2.782- 2.796	
[Cr(ZnH) ₁₂]	Cr-Zn	2.610	2.643	2.613	2.612	2.519	2.582	2.586	
	Zn-Zn	2.744	2.779	2.747	2.746	2.649	2.715	2.720	
[Cr(CdH) ₁₂]	Cr-Cd	2.883	2.915	2.886	2.869	2.779	2.850	2.848	
	Cd-Cd	3.032	3.065	3.035	3.016	2.922	2.997	2.995	
[Cr(HgH) ₁₂]	Cr-Hg	2.903	2.931	2.902	2.871	2.799	2.869	2.861	
	Hg-Hg	3.052	3.082	3.051	3.019	2.943	3.016	3.008	
[Mo(ZnH) ₁₂]	Mo-Zn	2.684	2.717	2.686	2.686	2.602	2.660	2.664	
	Zn-Zn	2.822	2.857	2.824	2.825	2.736	2.797	2.801	
[Mo(CdH) ₁₂]	Mo-Cd	2.931	2.963	2.933	2.918	2.835	2.901	2.900	
	Cd-Cd	3.082	3.115	3.084	3.068	2.981	3.051	3.049	
[Mo(HgH) ₁₂]	Mo-Hg	2.949	2.977	2.947	2.920	2.852	2.917	2.910	
	Hg-Hg	3.100	3.130	3.099	3.070	2.999	3.067	3.059	
[W(ZnH) ₁₂]	W-Zn	2.695	2.727	2.696	2.698	2.616	2.672	2.676	
	Zn-Zn	2.834	2.868	2.835	2.837	2.751	2.809	2.814	
[W(CdH) ₁₂]	W-Cd	2.937	2.968	2.939	2.925	2.844	2.908	2.907	
	Cd-Cd	3.088	3.12o	3.090	3.075	2.991	3.058	3.057	
[W(HgH) ₁₂]	W-Hg	2.954	2.982	2.952	2.927	2.861	2.923	2.917	
	Hg-Hg	3.106	3.136	3.104	3.077	3.008	3.074	3.067	

Tabelle 5.2: Energien der Reaktionen $[M(GaH)_6] + 12 \text{ EH}_2 \rightarrow [M(EH)_{12}] + 6 \text{ GaH}_3$ mit (ΔE_o) und ohne (ΔE_e) Nullpunktschwingungskorrekturen (ZPE) in kcal/mol. Einzelpunktrechnungen auf BP86/TZVPP-Minimumstrukturen. ZPE wurden den Frequenzrechnungen mit BP86/TZVPP entnommen.

	BP86/ TZVPP		B3LYP/ TZVPP		PBE/ TZVPP		PBE0/ TZVPP		SVWN/ TZVPP		TPSS/ TZVPP		TPSSH/ TZVPP	
	ΔE_e	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o
$[\text{Cr}(\text{ZnH})_{12}]$	-74.5	-69.6	-30.3	-87.8	-78.8	-155.4	-101.9	-95.2						
$[\text{Cr}(\text{CdH})_{12}]$	-42.4	-34.5	-3.7	-49.0	-44.1	-111.5	-68.7	-63.7						
$[\text{Cr}(\text{HgH})_{12}]$	+38.2	+39.0	+68.0	+26.0	+29.9	-49.2	-1.1	+4.0						
$[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$	-96.0	-89.9	-58.9	-108.6	-110.6	-174.3	-123.7	-121.5						
$[\text{Mo}(\text{CdH})_{12}]$	-71.5	-62.0	-38.5	-77.2	-83.6	-141.9	-99.5	-98.8						
$[\text{Mo}(\text{HgH})_{12}]$	+8.1	+10.5	+32.6	-2.9	-9.5	-80.2	-32.4	-31.4						
$[\text{W}(\text{ZnH})_{12}]$	-100.3	-94.0	-64.0	-112.9	-116.4	-179.1	-128.2	-126.6						
$[\text{W}(\text{CdH})_{12}]$	-73.1	-63.3	-40.5	-78.7	-87.4	-144.8	-101.6	-101.7						
$[\text{W}(\text{HgH})_{12}]$	+5.4	+8.2	+29.4	-5.5	-14.4	-84.1	-35.6	-35.4						

MoZn12 experimentell zugänglich ist, ist das zumindest für **WZn12** auch zu erwarten – bei Zugang zu $[\text{W}(\text{GaCp}^*)_6]$. Des weiteren sagen alle verwendeten Dichtefunktionale voraus, dass Zinkverbindungen aus energetischer Sicht leichter zugänglich sind als die Cadmiumverbindungen (z.B. -89.9 kcal/mol für $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ vs. -62.0 kcal/mol für $[\text{Mo}(\text{CdH})_{12}]$ mit BP86/TZVPP). Die Darstellung der Quecksilberverbindungen wird immer als am wenigsten exoenergetisch oder sogar endoenergetisch vorhergesagt (z.B. $+10.5$ kcal/mol für $[\text{Mo}(\text{HgH})_{12}]$ mit BP86/TZVPP).

Homolytische Bindungsdissoziationsenergien (D_o) $\text{EH}_2 \rightarrow \text{EH} + \text{H}$ mit BP86/TZVPP zeigen, dass ZnH_2 am stabilsten gegenüber der homolytischen Dissoziation einer Wasserstoffatoms ist ($D_o = 76.1$ kcal/mol), gefolgt von HgH_2 (71.3 kcal/mol) und CdH_2 (69.3 kcal/mol).⁶ Der Grund für die unterschiedlich starken Reaktionsenergien der ikosaedrischen Zn-, Cd- und Hg-Verbindungen kann also nicht mit der relativen Stabilität der Reaktanden EH_2 begründet werden. Der gefundene Trend für die Bildungsenergien der $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$ wird im Rahmen der Bindungsanalyse im folgenden Abschnitt erklärt.

⁶ BP86/TZVPP berechnet für die homolytische Dissoziation einer Methylgruppe von EMe_2 den gleichen Trend $\text{Zn} > \text{Hg} > \text{Cd}$. Für die Dissoziation beider Me-Gruppen oder H-Atome in EH_2 wird eine Abfolge $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Hg}$ gefunden, in Übereinstimmung mit experimentellen [138] und *ab initio* [139] Daten.

Tabelle 5.3: Wiberg-Bindungsindizes (WBI) der M-E- und E-E-Bindungen in den ikosaedrischen Verbindungen $[M(EH)_{12}]$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$; $E = \text{Zn, Cd, Hg}$) auf BP86/TZVPP.

	M-E	E-E
$[\text{Cr}(\text{ZnH})_{12}]$	0.42	0.10
$[\text{Cr}(\text{CdH})_{12}]$	0.43	0.10
$[\text{Cr}(\text{HgH})_{12}]$	0.42	0.11
$[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$	0.46	0.11
$[\text{Mo}(\text{CdH})_{12}]$	0.50	0.12
$[\text{Mo}(\text{HgH})_{12}]$	0.47	0.13
$[\text{W}(\text{ZnH})_{12}]$	0.44	0.09
$[\text{W}(\text{CdH})_{12}]$	0.47	0.11
$[\text{W}(\text{HgH})_{12}]$	0.45	0.11
$(\text{ZnH})_{12}^{[a]}$	–	0.25

[a] Der leere $(\text{ZnH})_{12}$ -Käfig wurde in der Geometrie von $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ im elektronischen Septett-Zustand 7A_g gerechnet.

5.1.1.2 Bindungsanalysen

Aus den Bindungsanalysen, die ich in meiner Diplomarbeit präsentiert habe, wurde abgeleitet, dass die Stabilität der $[M(EH)_{12}]$ durch die starken radialen Bindungen erzeugt wird und die tangentialen E–E-Bindungen nur geringe Stabilisierungen liefern. Im abgeleiteten Modell der sd^5 -Hybridisierung der Zentralatome M bilden sechs E–M–E 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen die radialen Wechselwirkungen. Pro E–E-Bindung bleiben 0.1 Elektronenpaare (siehe Abschnitt 1.2).

Neben den in der Diplomarbeit diskutierten topologischen Analysen der Elektrendichte stimmen auch die Wiberg-Bindungsindizes der $[M(EH)_{12}]$ (Tabelle 5.3) mit diesem Modell überein. Die radialen M–E-Bindungen haben Indizes von 0.4 bis 0.5, was für 3-Zentren-2-Elektronen-Bindungen erwartet wird. Auch die Indizes von ~ 0.1 der tangentialen E–E-Bindungen sind in guter Übereinstimmung mit unserer Deutung (0.1 Elektronenpaare pro E–E-Wechselwirkung).

Wird aus $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ das Zentralatom entfernt, so erhöht sich der WBI der Zn–Zn-Bindungen im leeren Käfig auf 0.25. Da der $(\text{ZnH})_{12}$ -Käfig kein Minimum ist, wurde keine Geometrieoptimierung des Käfigs durchgeführt. Außerdem wurde er, wie als Fragment in der EDA, im elektronischen Septett-Zustand (vgl. Abbildung 1.7) berechnet. Die Einführung des Molybdänatoms verringert demnach die direkten E–E-Wechselwirkungen. Allerdings sind auch die WBI im leeren Käfig recht klein, im leeren

Pb_{12}^{2-} zum Beispiel werden in analogen Rechnungen WBI von 0.52 für die tangentialen Bindungen erhalten (siehe Tabelle 5.9 im Abschnitt 5.1.1.4).

Die Wechselwirkung der Zentralatome M mit der Umgebung $(EH)_{12}$ wurde mit der EDA-NOCV untersucht. Dabei wurden dieselben elektronischen Septett-Zustände wie bei der EDA in der Diplomarbeit verwendet (siehe Abbildung 1.7). Die ungepaarten Elektronen am Zentralatom hatten immer α -Spin und jene am $(EH)_{12}$ β -Spin. Die Ergebnisse der EDA-NOCV sind in den Tabellen 5.4 bis 5.6 zusammengestellt. Die Zerlegung der Gesamtwechselwirkungsenergien ΔE_{int} in elektrostatische ΔE_{elstat} , Pauli- ΔE_{Pauli} und Orbitalwechselwirkung ΔE_{orb} sind mit jenen der EDA identisch. Diese Trends wurden bereits ausführlich in meiner Diplomarbeit diskutiert. Orbitalenergien tragen in allen Fällen etwa 40% zu den attraktiven Wechselwirkungen bei. Bei gleichen Ligandenatomen E steigt der Betrag von ΔE_{int} ebenso wie von ΔE_{elstat} , ΔE_{Pauli} und ΔE_{orb} mit steigender Ordnungszahl des Zentralatoms $Cr < Mo < W$ monoton an (siehe Abbildung 5.2 links).

Die EDA-NOCV bietet nun eine alternative und im Falle der $[M(EH)_{12}]$ detailliertere Aufspaltung von ΔE_{orb} . ΔE_{orb} wird in Beiträge von NOCV-Deformationsdichten ρ_{def} aufgespalten. Diese NOCV-Deformationsdichten werden jeweils aus einem Paar von NOCV-Orbitalen χ^{NOCV} gebildet [101]. Sie repräsentieren jeweils einen Teil der gesamten Elektronendichteänderung während der Bindungsbildung. Typischerweise haben nur wenige NOCV-Deformationsdichten bedeutende Beiträge zu ΔE_{orb} [100].

In Abbildung 5.1 sind jene ρ_{def} von $[Mo(ZnH)_{12}]$ angegeben, die Energiebeiträge größer als ± 1.0 kcal/mol zu ΔE_{orb} haben. Der größte Beitrag (-94.2 kcal/mol) kommt von der NOCV-Deformationsdichte $\rho_{\text{def}}(1\alpha)$. Diese repräsentiert Rückdonierung von α -Elektronendichte aus dem Valenz- s -Orbital am Molybdän in das $(ZnH)_{12}$ -Fragment. Dieses Mo_s -Orbital ist mit einem α -Elektron besetzt. (Abbildung 1.7). Die Donierung aus dem Käfig in das einfach besetzte Mo_s -AO wird durch $\rho_{\text{def}}(6\beta)$ repräsentiert. Der Energiebeitrag von $\rho_{\text{def}}(6\beta)$ (-2.3 kcal/mol) ist deutlich kleiner, in der Summe werden -96.5 kcal/mol s -artige Orbitalwechselwirkungen erhalten. Die Deformationsdichten $\rho_{\text{def}}(2\alpha)$ bis $\rho_{\text{def}}(6\alpha)$ entsprechen der Rückdonierung von α -Elektronen aus Valenz- d -AOs vom Molybdän in das $(EH)_{12}$ -Fragment und $\rho_{\text{def}}(1\beta)$ bis $\rho_{\text{def}}(5\beta)$ der entsprechenden Donierungen von β -Elektronen. Zusammen werden so die d -artigen Elektronenpaarbindungen beschrieben. Es ergibt sich für sie insgesamt ein Beitrag von -287.5 kcal/mol. Auch für die d -artigen Wechselwirkungen sind die α -Anteile größer als die β -Anteile. Dies liegt daran, dass durch die Bindungsbildung die α -Elektronen des Zentralatoms sehr stark delokalisiert werden können. Für die β -Elektronen des $(EH)_{12}$ -Fragments ist dieser Effekt durch die Bindung zu einem einzelnen Zentralatom nicht so groß. Da die

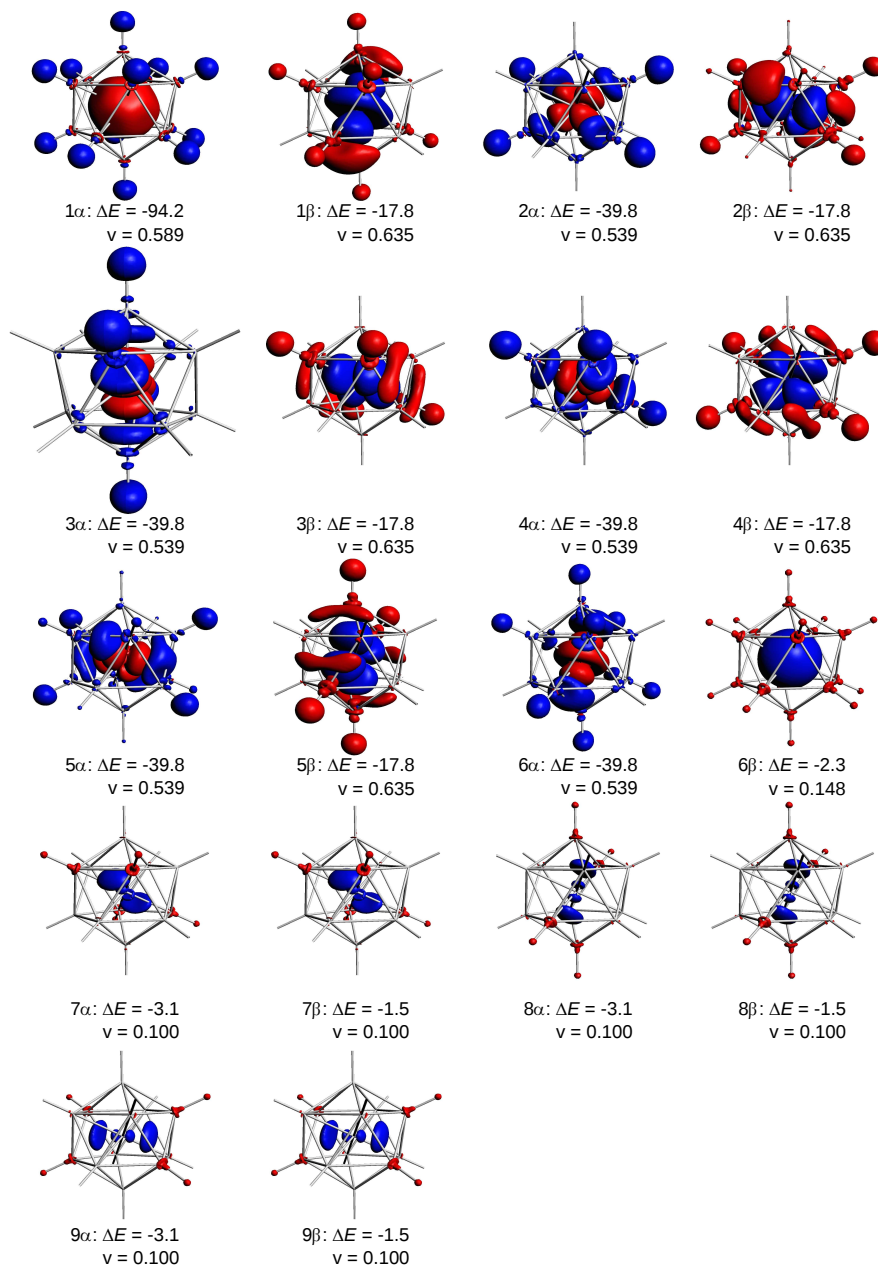


Abbildung 5.1: NOCV-Deformationsdichten von $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ mit BP86/TZ2P+. Während der Bindungsbildung wird Elektronendichte aus den roten in die blauen Bereiche verschoben. Energien ΔE in kcal/mol, NOCV-Eigenwerte v in e.

Valenz- p -AOs des Molybdäns in der gewählten Fragmentierung in der EDA-NOCV unbesetzt sind, entsprechen die Deformationsdichten $\rho_{\text{def}}(7\alpha)$ bis $\rho_{\text{def}}(9\alpha)$ und $\rho_{\text{def}}(7\beta)$ bis $\rho_{\text{def}}(9\beta)$ allesamt einer Donierung aus dem $(\text{ZnH})_{12}$ -Fragment in die Mo_p -AOs. Diese Beiträge ergeben insgesamt -13.8 kcal/mol (3.4%) der gesamten ΔE_{orb} . In Übereinstimmung mit den EDA-Resultaten liefert also auch die EDA-NOCV von $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$, das für die $\text{Mo}-(\text{ZnH})_{12}$ -Bindungen die s - und d -artigen Elektronenpaarbindungen wichtig sind, während der Beitrag der Donierung in die leeren Mo_p -AOs vernachlässigbar ist. Orbitalwechselwirkungen, die nicht in diesen 18 ρ_{def} enthalten sind, sind sehr klein (1.4%).

Identische Zuordnungen der ρ_{def} zu s -, p - und d -artigen Orbitalwechselwirkungen können für alle neun $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$ gemacht werden und sind in den Tabellen 5.4 bis 5.6 angegeben.

In allen Fällen sind die p -artigen Orbitalwechselwirkungen deutlich kleiner als die s - und d -artigen. Bei gleichem $(\text{EH})_{12}$ -Fragment zeigt der s -artige Anteil an ΔE_{orb} einen monoton fallenden Trend $\text{Cr} > \text{Mo} > \text{W}$ mit steigender Ordnungszahl des Zentralatoms (z.B. -108.2 kcal/mol [33.8%] für $[\text{Cr}(\text{ZnH})_{12}]$, -96.5 kcal/mol [23.9%] für $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ und -87.1 kcal/mol [20.9%] für $[\text{W}(\text{ZnH})_{12}]$). Der Trend des s -Anteils von ΔE_{orb} verhält sich demnach gegensätzlich zum Trend von ΔE_{orb} selbst (Abbildung 5.2 Mitte). Der Beitrag der Donierung des β -Elektrons aus dem Käfig in das s -AO des Zentralatoms ist immer deutlich kleiner als der Beitrag der Rückdonierung. Der Trend der Rückdonierung bedingt den monoton fallenden Trend des gesamten s -Anteils am ΔE_{orb} . Er lässt sich mit den relativistischen Effekten erklären, die die Valenz- s -Elektronen schwerer Elemente stabilisieren [85]. Es ist für schwere Elemente weniger attraktiv, die stabilisierten s -Elektronen mit Bindungspartnern zu teilen.

Die gesamten absoluten und relativen d -artigen Beiträge zeigen den gleichen monoton steigenden Trend $\text{Cr} < \text{Mo} < \text{W}$ wie die gesamten ΔE_{orb} . Dieser Trend ist stärker ausgeprägt als jener der s -artigen Orbitalbeiträge und dominiert damit auch den Trend von ΔE_{orb} (Abbildung 5.2 Mitte).

Die Stabilisierung der d -Elektronen des Zentralatoms (α -Spin) ist immer größer als der entsprechende Beitrag der β -Elektronen in den h_g -Fragmentorbitalen (FO) der $(\text{EH})_{12}$. Der β -Beitrag ist im Falle der Cr-Verbindungen sogar repulsiv, wird allerdings durch die Stabilisierung der Cr_d -Elektronen überkompensiert. Die Destabilisierung der h_g -Elektronen der $(\text{EH})_{12}$ -Fragmente in der Bindungsbildung ermöglicht den Cr_d -Elektronen die Stabilisierung.

Übergangsmetallkomplexe mit Donor-Akzeptor-Liganden zeigen typischerweise für Übergangsmetalle der selben Gruppe einen V-förmigen Trend von ΔE_{int} und ΔE_{orb} in

Tabelle 5.4: Ergebnisse der EDA-NOCV von $[M(\text{ZnH})_{12}]$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$) mit BP86/TZ2P+. Die Fragmente sind $M(d^{5\alpha}s^{1\alpha})$ und $(\text{ZnH})_{12}(a_g^{1\beta}h_g^{5\beta})$ in I_h -Symmetrie. Energien in kcal/mol.

	Cr + $(\text{ZnH})_{12}$		Mo + $(\text{ZnH})_{12}$		W + $(\text{ZnH})_{12}$	
ΔE_{int}	-277.5		-349.0		-391.0	
ΔE_{Pauli}	495.0		594.6		606.4	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-452.6	(58.6%)	-540.1	(57.2%)	-581.0	(58.3%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-319.9	(41.4%)	-403.5	(42.8%)	-416.4	(41.8%)
$\Delta E(1\alpha)^{[b]}$	-106.9	(s ; 0.632)	-94.2	(s ; 0.589)	-81.4	(s ; 0.578)
$\Delta E(2\alpha)^{[b]}$	-46.8	(d ; 0.586)	-39.8	(d ; 0.539)	-43.1	(d ; 0.557)
$\Delta E(3\alpha)^{[b]}$	-46.8	(d ; 0.586)	-39.8	(d ; 0.539)	-43.1	(d ; 0.557)
$\Delta E(4\alpha)^{[b]}$	-46.8	(d ; 0.586)	-39.8	(d ; 0.539)	-43.0	(d ; 0.557)
$\Delta E(5\alpha)^{[b]}$	-46.8	(d ; 0.586)	-39.8	(d ; 0.539)	-43.1	(d ; 0.557)
$\Delta E(6\alpha)^{[b]}$	-46.8	(d ; 0.586)	-39.8	(d ; 0.539)	-43.1	(d ; 0.557)
$\Delta E(7\alpha)^{[b]}$	-3.1	(p ; 0.103)	-3.1	(p ; 0.100)	-3.5	(p ; 0.099)
$\Delta E(8\alpha)^{[b]}$	-3.1	(p ; 0.103)	-3.1	(p ; 0.100)	-3.5	(p ; 0.099)
$\Delta E(9\alpha)^{[b]}$	-3.1	(p ; 0.103)	-3.1	(p ; 0.100)	-3.5	(p ; 0.099)
$\Delta E(1\beta)^{[b]}$	+7.3	(d ; 0.645)	-17.8	(d ; 0.635)	-18.6	(d ; 0.586)
$\Delta E(2\beta)^{[b]}$	+7.3	(d ; 0.645)	-17.8	(d ; 0.635)	-18.6	(d ; 0.586)
$\Delta E(3\beta)^{[b]}$	+7.3	(d ; 0.645)	-17.8	(d ; 0.635)	-18.6	(d ; 0.586)
$\Delta E(4\beta)^{[b]}$	+7.3	(d ; 0.645)	-17.8	(d ; 0.635)	-18.6	(d ; 0.586)
$\Delta E(5\beta)^{[b]}$	+7.3	(d ; 0.645)	-17.8	(d ; 0.635)	-18.6	(d ; 0.586)
$\Delta E(6\beta)^{[b]}$	-1.3	(s ; 0.136)	-2.3	(s ; 0.148)	-5.7	(s ; 0.205)
$\Delta E(7\beta)^{[b]}$	-1.4	(p ; 0.103)	-1.5	(p ; 0.100)	-1.7	(p ; 0.099)
$\Delta E(8\beta)^{[b]}$	-1.4	(p ; 0.103)	-1.5	(p ; 0.100)	-1.7	(p ; 0.099)
$\Delta E(9\beta)^{[b]}$	-1.4	(p ; 0.103)	-1.5	(p ; 0.100)	-1.7	(p ; 0.099)
$\sum \Delta E(s)^{[c]}$	-108.2	(33.8%)	-96.5	(23.9%)	-87.1	(20.9%)
$\sum \Delta E(p)^{[c]}$	-13.5	(4.2%)	-13.8	(3.4%)	-15.6	(3.7%)
$\sum \Delta E(d)^{[c]}$	-197.5	(61.7%)	-287.5	(71.2%)	-308.3	(74.0%)
Rest ^[c]	-0.8	(<0.1%)	-5.7	(1.4%)	-5.4	(1.3%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[c] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

Tabelle 5.5: Ergebnisse der EDA-NOCV von $[M(CdH)_{12}]$ ($M = Cr, Mo, W$) mit BP86/TZ2P+. Die Fragmente sind $M(d^{5\alpha}s^{1\alpha})$ und $(CdH)_{12}(a_g^{1\beta}h_g^{5\beta})$ in I_h -Symmetrie. Energien in kcal/mol.

	Cr + (CdH) ₁₂		Mo + (CdH) ₁₂		W + (CdH) ₁₂	
ΔE_{int}	−233.3		−307.9		−343.7	
ΔE_{Pauli}	412.4		514.1		520.2	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	−406.1	(62.9%)	−492.5	(59.9%)	−520.5	(60.2%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	−239.5	(37.1%)	−329.6	(40.1%)	−343.5	(39.8%)
$\Delta E(1\alpha)^{[b]}$	−85.1	(s; 0.649)	−81.4	(s; 0.627)	−67.8	(s; 0.604)
$\Delta E(2\alpha)^{[b]}$	−31.3	(d; 0.594)	−28.4	(d; 0.562)	−30.8	(d; 0.560)
$\Delta E(3\alpha)^{[b]}$	−31.3	(d; 0.594)	−28.4	(d; 0.562)	−30.8	(d; 0.560)
$\Delta E(4\alpha)^{[b]}$	−31.3	(d; 0.594)	−28.4	(d; 0.562)	−30.8	(d; 0.560)
$\Delta E(5\alpha)^{[b]}$	−31.3	(d; 0.594)	−28.4	(d; 0.562)	−30.8	(d; 0.560)
$\Delta E(6\alpha)^{[b]}$	−31.3	(d; 0.593)	−28.4	(d; 0.562)	−30.8	(d; 0.560)
$\Delta E(7\alpha)^{[b]}$	−3.4	(p; 0.100)	−3.0	(p; 0.086)	−3.9	(p; 0.101)
$\Delta E(8\alpha)^{[b]}$	−3.4	(p; 0.100)	−3.0	(p; 0.086)	−3.9	(p; 0.101)
$\Delta E(9\alpha)^{[b]}$	−3.4	(p; 0.100)	−3.0	(p; 0.086)	−3.9	(p; 0.101)
$\Delta E(1\beta)^{[b]}$	+4.5	(d; 0.654)	−16.7	(d; 0.635)	−18.0	(d; 0.607)
$\Delta E(2\beta)^{[b]}$	+4.5	(d; 0.654)	−16.7	(d; 0.635)	−18.0	(d; 0.607)
$\Delta E(3\beta)^{[b]}$	+4.5	(d; 0.654)	−16.7	(d; 0.635)	−18.0	(d; 0.607)
$\Delta E(4\beta)^{[b]}$	+4.5	(d; 0.654)	−16.7	(d; 0.635)	−18.0	(d; 0.607)
$\Delta E(5\beta)^{[b]}$	+4.5	(d; 0.654)	−16.7	(d; 0.635)	−18.0	(d; 0.607)
$\Delta E(6\beta)^{[b]}$	−2.4	(s; 0.152)	−3.1	(s; 0.151)	−7.3	(s; 0.229)
$\Delta E(7\beta)^{[b]}$	−1.6	(p; 0.100)	−1.4	(p; 0.086)	−1.9	(p; 0.101)
$\Delta E(8\beta)^{[b]}$	−1.6	(p; 0.100)	−1.4	(p; 0.086)	−1.9	(p; 0.101)
$\Delta E(9\beta)^{[b]}$	−1.6	(p; 0.100)	−1.4	(p; 0.086)	−1.9	(p; 0.101)
$\sum \Delta E(s)^{[c]}$	−87.5	(36.5%)	−84.5	(25.6%)	−75.1	(21.9%)
$\sum \Delta E(p)^{[c]}$	−15.0	(6.3%)	−13.2	(4.0%)	−17.4	(5.1%)
$\sum \Delta E(d)^{[c]}$	−134.0	(55.9%)	−225.5	(68.4%)	−244.0	(71.0%)
Rest ^[c]	−3.0	(1.2%)	−6.4	(1.9%)	−7.0	(2.0%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[c] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

Tabelle 5.6: Ergebnisse der EDA-NOCV von $[M(\text{HgH})_{12}]$ ($M = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit BP86/TZ2P+. Die Fragmente sind $M(d^{5\alpha}s^{1\alpha})$ und $(\text{HgH})_{12}(a_g^{1\beta}h_g^{5\beta})$ in I_h -Symmetrie. Energien in kcal/mol.

	Cr + (HgH) ₁₂		Mo + (HgH) ₁₂		W + (HgH) ₁₂	
ΔE_{int}	−253.5		−328.7		−365.1	
ΔE_{Pauli}	457.5		567.5		574.1	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	−450.0	(63.3%)	−539.3	(60.2%)	−564.5	(60.1%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	−261.0	(36.7%)	−356.9	(39.8%)	−374.7	(39.9%)
$\Delta E(1\alpha)^{[b]}$	−88.8	(s; 0.632)	−85.5	(s; 0.611)	−70.9	(s; 0.584)
$\Delta E(2\alpha)^{[b]}$	−35.0	(d; 0.605)	−32.8	(d; 0.579)	−36.0	(d; 0.576)
$\Delta E(3\alpha)^{[b]}$	−35.0	(d; 0.605)	−32.8	(d; 0.579)	−36.0	(d; 0.576)
$\Delta E(4\alpha)^{[b]}$	−35.0	(d; 0.605)	−32.8	(d; 0.579)	−36.0	(d; 0.576)
$\Delta E(5\alpha)^{[b]}$	−35.0	(d; 0.605)	−32.8	(d; 0.579)	−36.0	(d; 0.576)
$\Delta E(6\alpha)^{[b]}$	−35.0	(d; 0.605)	−32.8	(d; 0.579)	−36.0	(d; 0.576)
$\Delta E(7\alpha)^{[b]}$	−3.6	(p; 0.100)	−3.2	(p; 0.088)	−4.0	(p; 0.102)
$\Delta E(8\alpha)^{[b]}$	−3.6	(p; 0.100)	−3.2	(p; 0.088)	−4.0	(p; 0.102)
$\Delta E(9\alpha)^{[b]}$	−3.6	(p; 0.100)	−3.2	(p; 0.088)	−4.0	(p; 0.102)
$\Delta E(1\beta)^{[b]}$	+5.3	(d; 0.648)	−15.8	(d; 0.625)	−17.3	(d; 0.598)
$\Delta E(2\beta)^{[b]}$	+5.3	(d; 0.648)	−15.8	(d; 0.625)	−17.3	(d; 0.598)
$\Delta E(3\beta)^{[b]}$	+5.3	(d; 0.648)	−15.8	(d; 0.625)	−17.3	(d; 0.598)
$\Delta E(4\beta)^{[b]}$	+5.3	(d; 0.648)	−15.8	(d; 0.625)	−17.3	(d; 0.598)
$\Delta E(5\beta)^{[b]}$	+5.3	(d; 0.648)	−15.8	(d; 0.625)	−17.3	(d; 0.598)
$\Delta E(6\beta)^{[b]}$	−2.7	(s; 0.151)	−3.2	(s; 0.151)	−7.4	(s; 0.224)
$\Delta E(7\beta)^{[b]}$	−1.7	(p; 0.100)	−1.5	(p; 0.088)	−2.0	(p; 0.102)
$\Delta E(8\beta)^{[b]}$	−1.7	(p; 0.100)	−1.5	(p; 0.088)	−2.0	(p; 0.102)
$\Delta E(9\beta)^{[b]}$	−1.7	(p; 0.100)	−1.5	(p; 0.088)	−2.0	(p; 0.102)
$\sum \Delta E(s)^{[c]}$	−91.5	(35.1%)	−88.7	(24.9%)	−78.3	(20.9%)
$\sum \Delta E(p)^{[c]}$	−15.9	(6.1%)	−14.1	(4.0%)	−18.0	(4.8%)
$\sum \Delta E(d)^{[c]}$	−148.5	(56.9%)	−243.0	(68.1%)	−266.5	(71.1%)
Rest ^[c]	−5.1	(2.0%)	−11.1	(3.1%)	−11.9	(3.2%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[c] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

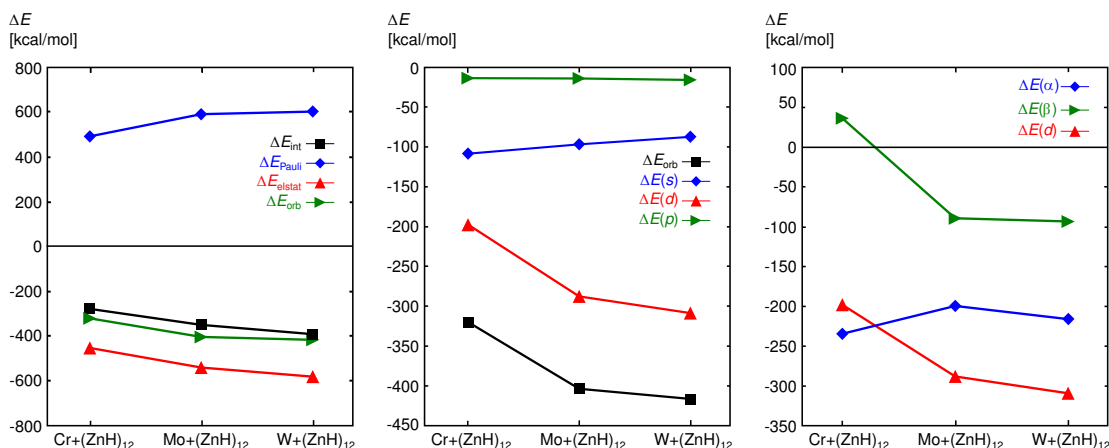


Abbildung 5.2: Grafische Darstellung der Ergebnisse der EDA-NOCV von $[M(ZnH)_{12}]$ ($M = Cr, Mo, W$, Tabelle 5.4). Links: Verlauf von ΔE_{int} , ΔE_{Pauli} , ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} . Mitte: Verlauf von ΔE_{orb} und dessen Dekomposition in s -, p - und d -artige Beiträge. Rechts: d -artige Beiträge $\Delta E(d)$ und deren Dekomposition in Beiträge der α - und der β -Elektronen.

Abhängigkeit der Periode des Zentralatoms: Zentralatome der zweiten Übergangsmetallreihe haben typischerweise weniger starke Bindungen zu solchen Liganden als ihre leichteren und schwereren Homologen. Dies wurde zum Beispiel für Komplexe mit normalen und abnormalen Carben- [140, 141], mit Phosphin- [142] und mit Acetylen- und Ethylenliganden [143, 144] von Frenking *et al.* gezeigt. Ursache sind zwei gegenläufige Effekte. Einerseits ist die räumliche Verteilung der Valenz-AOs der leichten Übergangsmetalle besser für Orbitalüberlappungen mit Liganden geeignet. Andererseits stabilisieren und kontrahieren relativistische Effekte die Valenz- s -AOs, die in Übergangsmetallkomplexen Akzeptororbitale sind. Gleichzeitig werden die Valenz- d -AOs durch die relativistischen Effekte destabilisiert und dekontrahiert. Aus diesen Orbitalen findet die Rückdonierung von Elektronendichte zu den Liganden statt. Die relativistischen Effekte verbessern demnach die Fähigkeit von Elementen der dritten Übergangsmetallreihe, sowohl als Elektronendonator als auch als Elektronenakzeptor zu wirken. AOs der Metallatome der zweiten Übergangsmetallreihe sind schlechter zur Orbitalüberlappung geeignet als AOs ihrer leichteren Homologen. Andererseits ist der Einfluss der relativistischen Effekte noch nicht so stark wie bei den schwereren Homologen.

Im Gegensatz dazu zeigen die hier diskutierten Verbindungen einen monotonen Anstieg der Wechselwirkungsenergie hin zu den schwereren Zentralatomen. Dieser Unterschied zu klassischen Donor-Akzeptor-Verbindungen ist durch die unterschiedlichen Natur der Bindung begründet. Die hier diskutierten Moleküle bilden Elektronenpaarbindungen aus. Die Orbitalstabilisierung aus der Donierung der α -Elektronen aus den

Valenz- d -AOs der Zentralatome zeigt genau den aufgrund der obigen Ausführungen erwarteten V-förmigen Trend. Pro d_α -Elektron gibt es in $[\text{Cr}(\text{ZnH})_{12}]$ -46.8 kcal/mol Orbitalstabilisierung, in $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ mit -39.8 kcal/mol die geringste der Reihe und in $[\text{W}(\text{ZnH})_{12}]$ -43.1 kcal/mol. Der monotone Trend der gesamten d -artigen Orbitalbeiträge wird durch den monoton steigenden Trend der Donierung der β -Elektronen aus den h_g -Fragmentorbitalen erzeugt, auch wenn der absolute Beitrag dieser Anteile geringer ist (Abbildung 5.2 rechts). Die Anwendung der EDA-NOCV zeigt damit das Wechselspiel der verschiedenen Effekte auf, die zu dem beobachteten Trend der d -artigen Wechselwirkungen führen. Der monotone Trend für die Donierung in die d -AOs der Zentralatome kann mit der räumlichen Verteilung der d -AOs der Zentralatome erklärt werden. Die gleichzeitige Donierung von fünf Elektronen in die kompakten d -AOs des Chroms ist ungünstiger als die entsprechende Donierung in diffusere d -AOs des Wolframs. Im Fall des Chroms ist der Energiebeitrag, der mit dieser Donierung einhergeht, sogar repulsiv, die Elektronen der $(\text{EH})_{12}$ -Fragmente erfahren also eine Destabilisierung. Diese Destabilisierung wird allerdings durch die Rückdonierung in die einfach besetzten h_g -Fragmentorbitale der $(\text{EH})_{12}$ -Fragmente überkompensiert. Insgesamt wird so eine Netto-Stabilisierung der d -artigen Elektronenpaarbindungen auch in den Chrommolekülen erhalten. Es zeigt sich, dass zur Ausbildung einer Bindung nicht notwendigerweise beide beteiligten Elektronen stabilisiert werden müssen, solange nur das Gesamtsystem stabilisiert wird. Im Fall der $[\text{Cr}(\text{EH})_{12}]$ -Verbindungen kann der repulsive Energiebeitrag der Donierung in die d -AOs als eine notwendige Änderung der Elektronendichte am $(\text{EH})_{12}$ -Fragment interpretiert werden, der die entsprechende Rückdonierung und den damit verbundenen Energiegewinn ermöglicht.

Beim Vergleich der Zn- mit Cd- und Hg-Verbindungen fällt auf, dass bei gleichem Zentralatom M die Gesamtwechselwirkung ΔE_{int} einen V-förmigen Trend in Bezug auf die Ordnungszahl von E hat, $\text{Zn} > \text{Hg} > \text{Cd}$. Gleiches gilt für ΔE_{Pauli} , ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} . Diese Unterschiede werden im Anschluss an den folgenden Absatz genauer diskutiert.

Die Eigenwerte v der NOCV-Orbitale, aus denen die NOCV-Deformationsdichten konstruiert sind, entsprechen der Ladung, die in diesen Deformationsdichten während der Bindungsbildung verschoben wird [101]. Wird davon ausgegangen, dass diese Ladungsverschiebung immer vollständig von einem in das andere Fragment stattfindet, dann kann über den Vergleich der Eigenwerte die Polarisierung einer Bindung ermittelt werden. In den hier diskutierten Verbindungen sind zum Beispiel die Zentralatome Netto-Akzeptoren. Zum Beispiel entspricht in $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ nach den Eigenwerten die gesamte Donierung in die leeren Mo_p -AOs einer Verschiebung von 0.6 Elektronen (sechs Eigenwerte $v=0.100$, Tabelle 5.4). Die Donierung von β -Elektronendichte in die einfach

Tabelle 5.7: Hirshfeld-Partialladungen der Verbindungen $[M(EH)_{12}]$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$; $E = \text{Zn, Cd, Hg}$). Berechnet mit BP86/TZ2P+ und bezogen auf sphärische Atome.

$[M(EH)_{12}]$	$q(M)$	$q(E)$	$q(H)$
$[\text{Cr}(\text{ZnH})_{12}]$	-0.03	0.16	-0.15
$[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$	-0.23	0.16	-0.14
$[\text{W}(\text{ZnH})_{12}]$	-0.16	0.17	-0.16
$[\text{Cr}(\text{CdH})_{12}]$	-0.13	0.17	-0.16
$[\text{Mo}(\text{CdH})_{12}]$	-0.20	0.17	-0.16
$[\text{W}(\text{CdH})_{12}]$	-0.33	0.18	-0.16
$[\text{Cr}(\text{HgH})_{12}]$	-0.14	0.13	-0.12
$[\text{Mo}(\text{HgH})_{12}]$	-0.20	0.14	-0.12
$[\text{W}(\text{HgH})_{12}]$	-0.35	0.15	-0.12

besetzten s - und d -AOs am Mo entspricht insgesamt einer Verschiebung von 3.323 Elektronen ($5 \cdot 0.635 + 0.148$), die entsprechenden Rückdonierungen einer Verschiebung von 3.284 Elektronen ($5 \cdot 0.539 + 0.589$). Insgesamt wird dann eine Netto-Donierung von $3.323 + 0.600 - 3.284 = 0.639$ Elektronen vom $(EH)_{12}$ zum Mo erhalten, unter der Annahme, dass jede Verschiebung vollständig aus einem Fragment in das andere geschieht. Diese Annahme ist nur eine Näherung, da in einer NOCV-Deformationsdichte auch Elektronenverschiebung innerhalb eines Fragments enthalten ist. Diese Elektronenverschiebung innerhalb eines Fragments durch die Anwesenheit des anderen Fragments wird als Polarisierung bezeichnet.⁷ Es zeigt sich nach der EDA-NOCV auch, dass die Menge der verschobenen Elektronen nicht notwendigerweise mit dem zugehörigen Energiegewinn korreliert. Zum Beispiel ist der Eigenwert der d -artigen Rückdonierung kleiner (0.539 a.u. in $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$) als jener der d -artigen Donierung (0.635 a.u.), der einhergehende Energiegewinn allerdings größer. Die Hirshfeld-Partialladungen der Zentralatome M sind in allen Verbindungen negativ (Tabelle 5.7). Sie ist damit in Übereinstimmung mit der durch die EDA-NOCV implizierten Netto-Donierung aus dem $(EH)_{12}$ -Fragment zum Zentralatom.

Eine alternative Sicht auf die chemische Bindung in $[M(EH)_{12}]$ liefert die Analyse der Wechselwirkung $M(EH)_{11} + EH$. In Tabelle 5.8 sind relevante Ergebnisse der EDA und

⁷ In Morokumas Variante der EDA wird der Polarisationsanteil ΔE_{pol} von ΔE_{orb} durch eine Relaxierung der Wellenfunktion in zwei Schritten berechnet. Im ersten Schritt werden nur Basisfunktionen des jeweiligen Fragments in Anwesenheit des anderen Fragments relaxiert. Dieser Schritt gibt den Polarisationsanteil. Im zweiten Schritt wird dann vollständig Relaxiert; die Wellenfunktionen der beiden Fragmente mischen und bilden die Bindung. Dieser Schritt liefert den *charge transfer*-Anteil von ΔE_{orb} . Nachteil dieses Ansatzes ist die starke Basissatzabhängigkeit dieser Separation.

EDA-NOCV der Wechselwirkung dieser Fragmente in ihrem jeweiligen Dublett-Grundzustand angegeben. Die EH-Fragmente in diesem Zustand haben ein einfach besetztes (SOMO) σ -Orbital. In der EDA wurde dieses Orbital mit einem Elektron mit β -Spin besetzt. Die niedrigsten unbesetzten Orbitale sind π -Akzeptororbitale, die den unbesetzten p_π -Orbitalen des E-Atoms entsprechen (Abbildung 5.3 für ZnH). Auffällig ist, dass das SOMO hohe p_σ -Anteile des Zn-Atoms hat, gefolgt von einem doppelt besetzten σ -Orbital, dass eine große Zn_s -Beteiligung hat. Das d_σ -AO am Zn spielt nur eine geringe Rolle für die Bindung (Fragmentorbital $3a_1$). Die vollständig besetzte d -Schale am Zn ist stark kontrahiert. Durch die Ausbildung einer Elektronenpaarbindung mit dem ungepaarten Elektron werden 14 Valenzorbitale am Atom E erhalten. Die Bindungssituation an den Ligandenatomen E ist damit vergleichbar mit den Diorganylverbindungen der Gruppe 12 (zum Beispiel $ZnMe_2$), die ebenfalls 14-VE-Systeme darstellen [139, 145, 146].

Abbildung 5.4 stellt die wichtigsten NOCV-Deformationsdichten der Wechselwirkung $Mo(ZnH)_{11} + ZnH$ dar, für alle anderen $M(EH)_{11} + EH$ werden ähnliche ρ_{def} erhalten. Eindeutig erkennbar ist, dass die größten Bestandteile der Wechselwirkung durch die σ -Elektronenpaarbindung beschrieben werden [$\rho_{def}(1\alpha)$ und $\rho_{def}(1\beta)$]. Geringere Orbitalenergien werden durch die Rückdonierung in die leeren Zn_p -AOs am ZnH-Liganden erhalten [$\rho_{def}(2\alpha)$ bis $\rho_{def}(3\alpha)$ und $\rho_{def}(2\beta)$ bis $\rho_{def}(3\beta)$]. Sehr geringe Anteile der d_π -AOs vom Zn sind in diesen vier ρ_{def} ebenfalls zu erkennen.

Ein Vergleich der EDA zeigt, dass ΔE_{int} und die Dissoziationsenergie D_e mit steigender Ordnungszahl des Zentralatoms M für identische Liganden EH ansteigt, $Cr < Mo < W$. Dies wurde auch für die Wechselwirkung $M + (EH)_{12}$ gefunden. Während allerdings dort auch monoton steigende Trends für die Beträge von ΔE_{Pauli} , ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} vorliegen, werden nun für alle Wechselwirkungen $M(EH)_{11} + EH$ V-förmige Trends $Cr > W > Mo$ erhalten (Tabelle 5.8). Insgesamt sind die Unterschiede zwischen den erhaltenen Werten deutlich kleiner als bei der Wechselwirkung $M + (EH)_{12}$, so dass auch Korrelationen und Erklärungen schwerer zu finden sind.

Der Anstieg von ΔE_{int} von Mo zu W für $M(ZnH)_{11} + ZnH$ korreliert mit dem Anstieg von ΔE_{orb} . Die Änderungen in ΔE_{Pauli} und ΔE_{elstat} gleichen sich nahezu vollständig aus. Die Änderung des ΔE_{orb} -Anteils kommt beim Vergleich von $[Mo(ZnH)_{12}]$ mit $[W(ZnH)_{12}]$ vor allem von den Anteilen der σ -Bindung. Die Aufteilung der σ -Wechselwirkungen nach α - und β -Anteilen in der EDA-NOCV zeigt deutlich, dass die Donierung des ungepaarten β -Elektrons vom ZnH-Fragment einen größeren Beitrag zu $\Delta E(\sigma)$ liefert als die Rückdonierung des entsprechenden α -Elektrons von $M(ZnH)_{11}$. Dies wird für alle $[M(EH)_{12}]$ gefunden, allerdings lassen die geringeren Unterschiede der

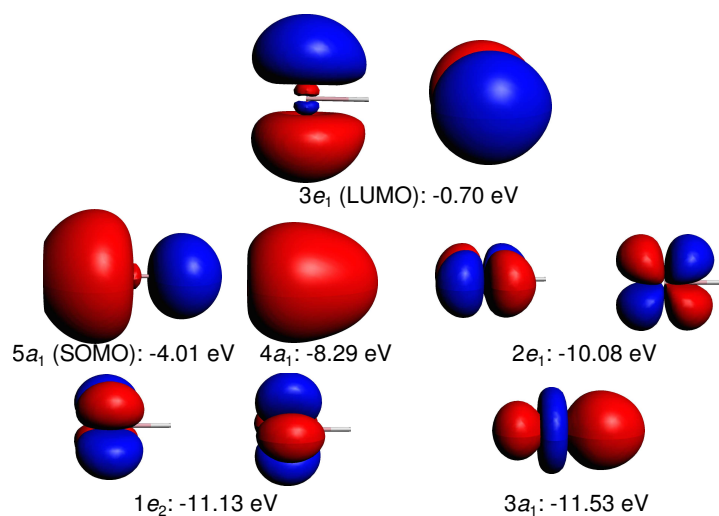


Abbildung 5.3: Fragmentorbitale (FO) von ZnH für die Wechselwirkung mit $[Mo(ZnH)_{11}]$. Isoflächen bei 0.05 a.u. Berechnet mit BP86/TZ2P+.

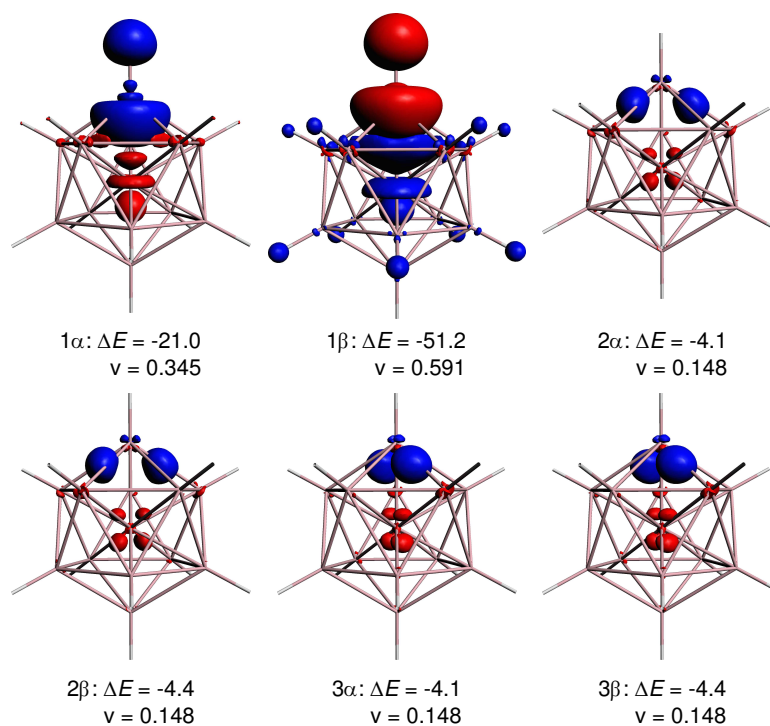


Abbildung 5.4: NOCV-Deformationsdichten der Wechselwirkung $Mo(ZnH)_{11} + ZnH$. Während der Bindungsbildung wird Elektronendichte aus den roten in die blauen Bereiche verschoben. Energien ΔE in kcal/mol, NOCV-Eigenwerte v in e.

Tabelle 5.8: Ergebnisse der EDA und EDA-NOCV der Wechselwirkung $M(EH)_{11} + EH$ in C_{5v} -Symmetrie. Beide Fragmente im Doublett-Grundzustand. Das ungepaarte Elektron am $M(EH)_{11}$ -Fragment hat α -Spin. Energien in kcal/mol. NOCV-Eigenwerte in a.u. Berechnet mit BP86/TZ2P+.

	Cr(ZnH) ₁₁ + ZnH		Cr(CdH) ₁₁ + CdH		Cr(HgH) ₁₁ + HgH	
ΔE_{int}	-66.8		-54.6		-49.1	
ΔE_{Pauli}	207.9		207.7		222.1	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-169.6	(61.8%)	-167.8	(64.0%)	-171.6	(63.3%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-105.1	(38.3%)	-94.5	(36.0%)	-99.6	(36.7%)
$\Delta E(\sigma)^{[b,c]}$	-80.4	(76.6%)	-71.6	(75.7%)	-74.7	(75.0%)
$\Delta E(\pi)^{[b,c]}$	-21.4	(20.4%)	-19.2	(20.3%)	-19.4	(19.5%)
$\Delta E_{\alpha}(\sigma)^{[d]}$	-19.8	(0.336)	-17.4	(0.348)	-21.8	(0.432)
$\Delta E_{\beta}(\sigma)^{[d]}$	-53.3	(0.624)	-48.0	(0.646)	-45.6	(0.669)
$\Delta E (= -D_e)$	-60.1		-45.7		-39.4	
ΔE_{prep}	6.7		8.9		9.7	
	Mo(ZnH) ₁₁ + ZnH		Mo(CdH) ₁₁ + CdH		Mo(HgH) ₁₁ + HgH	
ΔE_{int}	-68.3		-60.5		-55.4	
ΔE_{Pauli}	192.0		193.5		205.8	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-162.0	(62.3%)	-163.1	(64.2%)	-164.2	(62.9%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-98.0	(37.7%)	-90.9	(35.8%)	-97.0	(37.1%)
$\Delta E(\sigma)^{[b,c]}$	-76.8	(78.3%)	-70.9	(78.0%)	-75.3	(77.7%)
$\Delta E(\pi)^{[b,c]}$	-18.4	(18.7%)	-16.7	(18.4%)	-16.9	(17.4%)
$\Delta E_{\alpha}(\sigma)^{[d]}$	-21.0	(0.345)	-18.4	(0.346)	-23.4	(0.435)
$\Delta E_{\beta}(\sigma)^{[d]}$	-51.2	(0.591)	-47.4	(0.602)	-45.6	(0.624)
$\Delta E (= -D_e)$	-63.6		-55.2		-49.3	
ΔE_{prep}	4.7		5.3		6.1	
	W(ZnH) ₁₁ + ZnH		W(CdH) ₁₁ + CdH		W(HgH) ₁₁ + HgH	
ΔE_{int}	-71.6		-61.7		-56.5	
ΔE_{Pauli}	199.8		200.4		213.6	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-169.0	(62.3%)	-168.7	(64.4%)	-170.3	(63.1%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-102.4	(37.7%)	-93.3	(35.6%)	-99.8	(37.0%)
$\Delta E(\sigma)^{[b,c]}$	-80.6	(78.7%)	-73.0	(78.3%)	-77.8	(78.0%)
$\Delta E(\pi)^{[b,c]}$	-19.1	(18.6%)	-16.9	(18.1%)	-17.2	(17.2%)
$\Delta E_{\alpha}(\sigma)^{[d]}$	-20.8	(0.342)	-18.2	(0.341)	-23.3	(0.428)
$\Delta E_{\beta}(\sigma)^{[d]}$	-52.7	(0.587)	-49.7	(0.603)	-48.0	(0.625)
$\Delta E (= -D_e)$	-66.7		-56.1		-50.1	
ΔE_{prep}	4.9		5.6		6.4	

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

[c] $\Delta E(\sigma) = \Delta E(a_1)$ und $\Delta E(\pi) = \Delta E(e_1)$.

[d] In Klammern sind die Beträge $|v_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

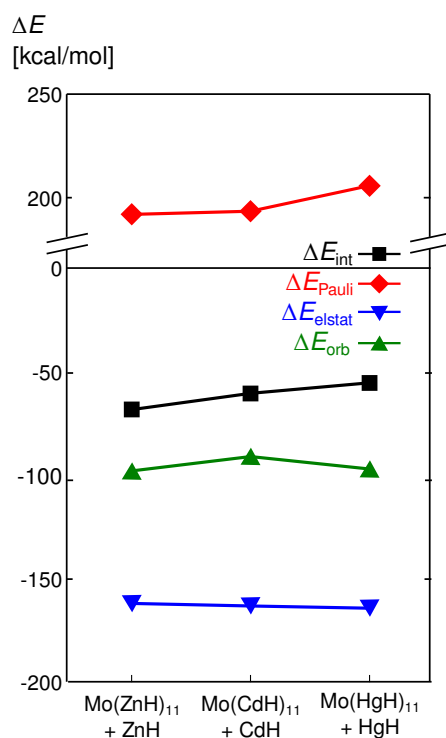


Abbildung 5.5: Darstellung der Ergebnisse der EDA von $\text{Mo}(\text{EH})_{11} + \text{EH}$ ($\text{E} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$).

entsprechenden Energiebeiträge keine Erklärung des beobachteten Trends für ΔE_{orb} zu.

Der leichte Anstieg von ΔE_{int} von Cr nach Mo ergibt sich aus der Änderung der Pauli-Repulsion. Die geringere ΔE_{Pauli} in den Mo-Verbindungen im Vergleich zu Cr wiegt die geringeren ΔE_{orb} und ΔE_{elstat} deutlich auf. Ein Grund hierfür ist die kompakte Geometrie der Cr-Verbindungen im Vergleich zu den entsprechenden $[\text{Mo}(\text{EH})_{12}]$ und $[\text{W}(\text{EH})_{12}]$, und dabei vor allem die Rolle der abstoßenden Wechselwirkungen mit den fünf benachbarten E-Atomen, denen der EH-Ligand in den Cr-Verbindungen näher kommt als in den schwereren Homologen. Die kompaktere Elektronendichte des Chromatoms selbst sollte nämlich den genau umgekehrten Trend erzeugen, also eine geringere Pauli-Repulsion als in Mo- und W-Verbindungen. Dies wurde auch bei der Untersuchung der Wechselwirkung $\text{M} + (\text{EH})_{12}$ gefunden.

Ein Vergleich der Zn-, Cd- und Hg-Verbindungen des gleichen Zentralatoms M zeigt einen monoton fallenden Trend von ΔE_{int} mit steigender Ordnungszahl des Ligandenzentrums, $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Hg}$. Im Fall der Wechselwirkung $\text{M} + (\text{EH})_{12}$ wurde hier ein V-förmiger Trend, $\text{Zn} > \text{Hg} > \text{Cd}$, gefunden. Der Unterschied in der Abfolge zwischen Cd und Hg erklärt sich durch die Pauli-Repulsion (Tabelle 5.8). Bei gleichem M ist der Beitrag

von ΔE_{elstat} für Zn-, Cd- und Hg-Liganden nahezu unverändert (Abbildung 5.5). Dies gilt auch für einen Vergleich von ΔE_{Pauli} der Zn- und Cd-Verbindungen. Für die Hg-Verbindungen steigt ΔE_{Pauli} allerdings so sehr an, dass auch der Anstieg in der Orbitalwechselwirkung überkompensiert wird. Vermutlich ist dies wegen der relativistischen Effekte deutlich diffusere Ladungsverteilung der Hg-Atome im Vergleich zu Zink und Cadmium durch die Dekomprimierung und Destabilisierung der d -AOs für diesen Anstieg der Pauli-Repulsion verantwortlich. Es wird so eine größere Überlappung der Elektronendichte des HgH-Liganden mit den $M(\text{HgH})_{11}$ -Fragmenten und dort hauptsächlich mit der Elektronendichte der d -AOs der fünf benachbarten Hg-Atome erhalten. Diese Überlappung führt sowohl zu einer größeren Coulomb-Anziehung (ΔE_{elstat}) als auch zu einer stärkeren Pauli-Repulsion im Vergleich zu Zn- und Cd-Verbindungen. Der Anstieg von ΔE_{Pauli} überwiegt dabei. Die stärkeren abstoßenden Wechselwirkungen zwischen Hg-Atomen bestimmen somit den Trend bei der Untersuchung der Bindung zwischen $M(\text{EH})_{11}$ und EH. Diese Abstoßung ist bei einer Analyse von $M + (\text{EH})_{12}$ (Tabellen 5.4 bis 5.6) bereits im Fragment enthalten und wird daher in der EDA nicht mehr berücksichtigt.

Der Unterschied von ΔE_{int} zwischen Zn- und Cd-Verbindungen (-68.3 kcal/mol in $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ vs. -60.5 kcal/mol in $[\text{Mo}(\text{CdH})_{12}]$) liegt in der geringeren Orbitalwechselwirkung der Cd-Verbindungen begründet (-98.0 kcal/mol in $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ vs. -90.9 kcal/mol in $[\text{Mo}(\text{CdH})_{12}]$). Dieser Unterschied in ΔE_{orb} wird vor allem durch die unterschiedlich starken σ -Wechselwirkungen erzeugt.

5.1.1.3 Zur Anwendbarkeit von Elektronenzählregeln in $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$. Ein Vergleich mit Dodecaboranen

Es wurde bisher diskutiert, dass in den zinkreichen Übergangsmetallverbindungen die Wade-Mingos-Regeln nicht erfüllt sind. In diesem Abschnitt soll durch einen Vergleich von $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ mit Dodecaboran(12) argumentiert werden, dass eine Beschreibung von $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$ auch in der Sichtweise der Clusterchemie möglich ist und warum die Wade-Mingos-Regeln nicht erfüllt sind. Zum Vergleich soll nun zunächst die Situation in Dodecaboran(12) beschrieben werden.

Die *closo*-Struktur eines Dodecaborans ist der Ikosaeder. Nach den Wade-Mingos-Regeln müssen 26 Gerüstelektronen vorhanden sein. Neutrales $\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ hätte nur 24 Gerüstelektronen. Bekannt sind daher nur Verbindungen mit zwei zusätzlichen Gerüstelektronen, wie zum Beispiel Dicarbadodecaborane $\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{12}$ oder das Dianion $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$. Nach BP86/TZVPP-Rechnungen sind benachbarte Boratome in $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$ 1.788 \AA voneinander entfernt. Alternativ wäre denkbar, die beiden fehlenden

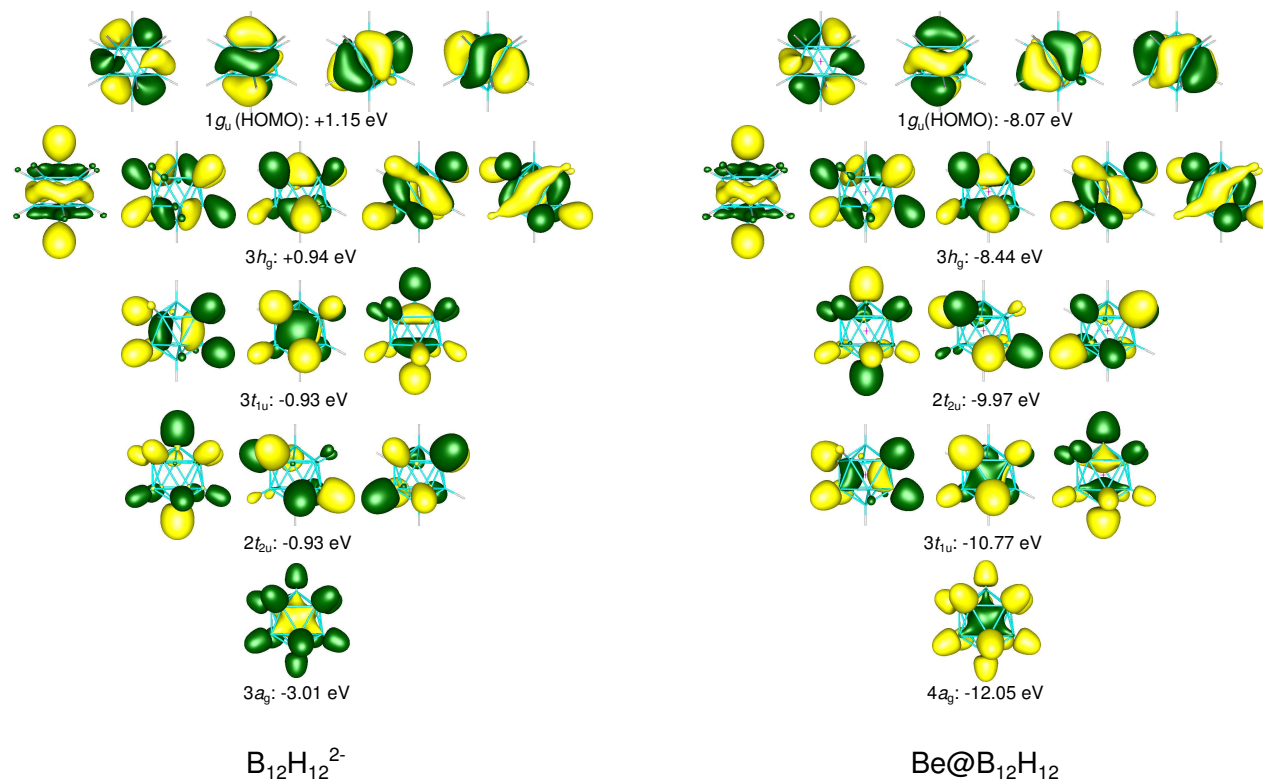


Abbildung 5.6: Vergleich der Molekülorbitale von $B_{12}H_{12}^{2-}$ (links) und $Be@B_{12}H_{12}$ (rechts).

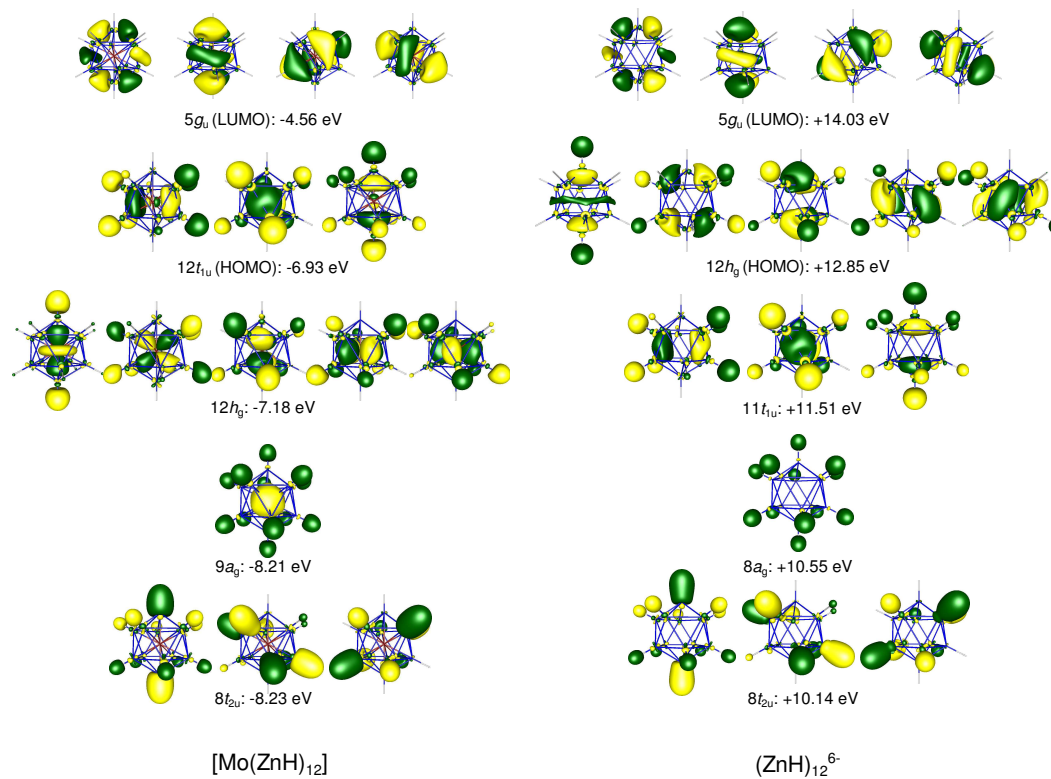


Abbildung 5.7: Vergleich der Molekülorbitale von $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ (links) und $(\text{ZnH})_{12}^{6-}$ (rechts).

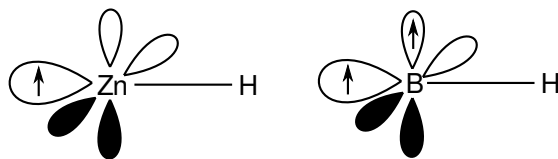


Abbildung 5.8: Schematische Darstellung der Orbitalbesetzung von ZnH und BH.

Gerüstelektronen durch ein eingelagertes Atom bereitzustellen. Rechnungen auf dem selben Niveau zeigen, dass $\text{Be@B}_{12}\text{H}_{12}$ eine ikosaedrische Minimumstruktur besitzt. Die Borabstände hier sind mit 1.876 Å größer als im leeren Käfig (Be–B-Abstände betragen 1.784 Å). Die Form und Entartung der höchsten besetzten Valenzorbitale ist allerdings in beiden Verbindungen gleich (Abbildung 5.6).

Die Symmetrie der Verbindungen ist also unabhängig von der Existenz des Zentralatoms, solange eine ausreichende Anzahl Elektronen im Gerüst vorhanden ist. Ein analoges Vorgehen ist bei $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ möglich. Es zeigt sich, dass mit BP86/TZVPP auch für $(\text{ZnH})_{12}^{6-}$ eine ikosaedrische Minimumstruktur erhalten wird. Die Zn–Zn-Abstände sind in diesem Fall kleiner (2.787 Å) als in $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$. Die Existenz des Atomrumpfs im Zentrum der Verbindung ist für die Symmetrie der Verbindung auch hier nicht entscheidend, es liegt aber in beiden Fällen die gleiche Anzahl an Gerüstelektronen vor. Auch in diesem Fall zeigt sich, dass die Form und Entartung der höchsten besetzten Orbitale die gleiche ist, wie in $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ (Abbildung 5.7). Es fällt allerdings auf, dass die MOs von $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ wesentlich stärker zum Zentrum hin polarisiert sind. Der Einfluss des Mo^{6+} -Atomrumpfs auf die Form der Orbitale ist somit stärker als jener des Be^{2+} in $\text{Be@B}_{12}\text{H}_{12}$.

Durch diese Untersuchungen sollten keine neuen Syntheseziele aufgezeigt werden. Wäre die Synthese von $\text{Be@B}_{12}\text{H}_{12}$ eventuell möglich,⁸ so gilt dies wohl nicht für ein $(\text{ZnH})_{12}^{6-}$ -Anion. Auch eine realistische Abschätzung der Stabilitäten dieser Verbindungen ist mit den verwendeten Methoden nicht möglich. Allerdings lassen sich aus diesen Rechnungen Prinzipien zur Beschreibung der Bindungssituation in den untersuchten Verbindungen ableiten. So zeigt sich, dass auch die Struktur der Zinkverbindungen durch die Anzahl ihrer der Gerüstelektronen bestimmt ist [neutrales $(\text{ZnH})_{12}$ hat keine ikosaedrische Minimumstruktur sondern zerfällt während der Geometrieoptimierung]. Nur sind es nicht 26 Elektronen, wie durch die Wade-Mingos-Regeln vorhergesagt, sondern 18.

Der Grund dafür ergibt sich beim Vergleich der Orbitalbesetzung eines ZnH- mit je-

⁸ Nach theoretischen Untersuchungen von P. v. R. Schleyer *et al.* ist allerdings die endohedrale energetisch höher als verschiedene exohedrale Strukturen von $\text{BeB}_{12}\text{H}_{12}$ [147].

ner eines BH-Vertices der Ikosaeder (siehe Abbildung 5.8). Während ein ZnH-Vertex ein ungepaartes Elektron in einem sp^x -Hybridorbital des Zn in das Gerüst liefert, liefert ein BH-Vertex zusätzlich ein ungepaartes Elektron aus einem B_p -Orbital. Im ZnH-Fragment liegt aufgrund der sp -Hybridisierung eine größere Energielücke zu den unbesetzten Orbitalen vor als im BH. Dort liegt ein einfach besetztes und ein unbesetztes p -AOs am Bor vor. Diese sind in erster Näherung energiegleich. Der BH-Vertex strebt deswegen nach dem Erhalt der Edelgaskonfiguration am B, dazu werden 4 Elektronen aus dem Cluster benötigt. Zur Stabilisierung der ZnH-Fragments ist die Paarung des ungepaarten Elektrons ausreichend. Die leeren Zn_p -AOs bleiben unbesetzt und es liegen, wie in Diorganylzinkverbindungen, nur 14 Valenzelektronen am Zinkatom vor. Die Edelgaskonfiguration wird nicht erreicht und auch nicht angestrebt. Die im Vergleich zu Wade-Mingos-Clustern fehlenden 8 Valenzelektronen in $[Mo(ZnH)_{12}]$ würden das vierfach entartete LUMO besetzen. Diese MOs (Abb. 5.7) sind aus Zn_p -AOs konstruiert und entsprechen ihrer Form nach dem HOMO der Borane (Abbildung 5.6).

Da die Wade-Mingos-Regeln solche Clusterverbindungen beschreiben, in denen an jedem Vertex eine Edelgaskonfiguration vorliegt, können die zinkreichen Übergangsmetallverbindungen durch sie nicht korrekt beschrieben werden. Dies gilt nicht nur für die in dieser Arbeit diskutierten Molekül, sondern auch für mehrkernige Übergangsmetallverbindungen mit ZnR-Gruppen wie $[Pd_2Zn_6Ga_2Cp_5^*Me_3]$ [148].

5.1.1.4 Vergleichende Einordnung der Bindungssituation der $[M(EH)_{12}]$

In den vorigen Abschnitten und in meiner Diplomarbeit wurde die außergewöhnliche Bindungssituation $[M(EH)_{12}]$ diskutiert. Durch den Vergleich mit $[Al_{13}]^-$ und $[Pt@Pb_{12}]^{2-}$, den Hexacarbonylverbindungen von Cr, Mo und W als klassischen Übergangsmetallkomplexen, sowie den hochkoordinierten Wolframverbindungen $[WAu_{12}]$ und $[WH_{12}]$ soll hier der Versuch einer Einordnung der Bindungssituation in $[M(EH)_{12}]$ gegeben werden. $[Al_{13}]^-$ und $[Pt@Pb_{12}]^{2-}$ stellen (endohedrale) Clusterverbindungen dar, deren Existenz und Stabilität in Einklang mit dem *Jellium*-Modell oder den Wade-Mingos-Regeln steht.

Topologische Analysen der Elektronendichte von $[Al_{13}]^-$, $[Pt@Pb_{12}]^{2-}$ und $[WAu_{12}]$ zeigen radiale und tangential Bindungspfade (Abbildung 5.9, topologische Analysen von $[Al_{13}]^-$ und $[WAu_{12}]$ wurden bereits in meiner Diplomarbeit präsentiert).

Bindungsindizes nach Wiberg zeigen einen deutlichen Unterschied zwischen den $[M(EH)_{12}]$ und den typischen Clustern $[Al_{13}]^-$ und $[Pt@Pb_{12}]^{2-}$: in den Clustern liegen größere Bindungsindizes für die tangentialen E-E-Bindungen als für die radialen Bindungen vor (Tabelle 5.9). Im Unterschied zu den $[M(EH)_{12}]$ (Abbildung 1.5) ent-

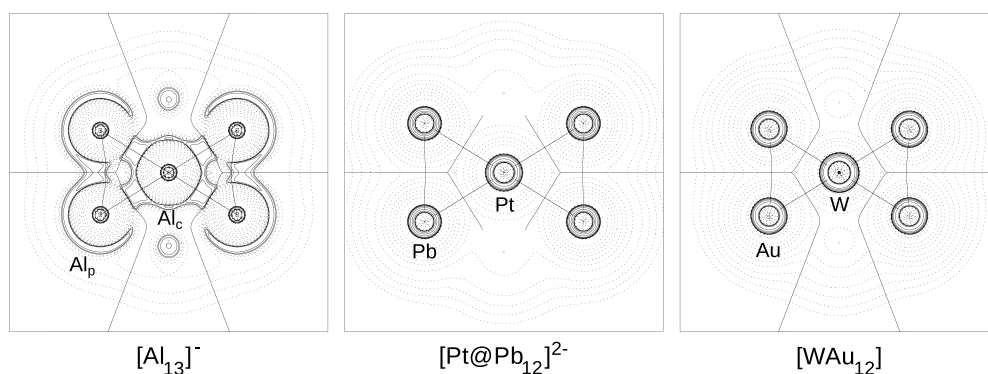


Abbildung 5.9: Laplace-Verteilungen $\nabla^2\rho$ und molekulare Graphen von $[Al_{13}]^-$, $[Pt@Pb_{12}]^{2-}$ und $[WAu_{12}]$. Durchgezogene Linien zeigen Bereiche mit $\nabla^2\rho < 0$, gestrichelte Linien mit $\nabla^2\rho > 0$. Durchgezogene Linien, die Atomkerne miteinander verbinden, stellen Bindungspfade dar, senkrecht dazu sind die Schnittstrecken der Nullflussflächen mit der betrachtete Ebene.

Tabelle 5.9: Kernabstände d in Å und Wiberg-Bindungsindizes WBI in a.u. von $[Al_{13}]^-$, $[Pt@Pb_{12}]^{2-}$, $[WAu_{12}]$ sowie den Hexacarbonylkomplexen von Cr, Mo und W berechnet mit BP86/TZVPP. Hirshfeld-Partialladungen q in e mit BP86/TZ2P+.

	M	E	$d(M-E)$	$d(E-E)$	WBI(M-E)	WBI(E-E)	$q(M)$	$q(E)$
$[Al_{13}]^-$	Al_c	Al_t	2.666	2.803	0.34	0.42	-0.10	-0.07
$[Pt@Pb_{12}]^{2-}$	Pt	Pb	3.106	3.266	0.35	0.44	-0.07	-0.16
$(Pb)_{12}^{2-}$ [a]	–	Pb	–	3.266	–	0.52	–	-0.17
$[WAu_{12}]$	W	Au	2.742	2.883	0.66	0.17	-0.01	+0.00
$[Cr(CO)_6]$	Cr	C	1.907	2.697	1.10	0.04	+0.21	+0.06
$[Mo(CO)_6]$	Mo	C	2.060	2.913	1.10	0.03	+0.20	+0.06
$[W(CO)_6]$	W	C	2.071	2.928	1.11	0.03	+0.06	+0.09

[a] Der leere $(Pb)_{12}^{2-}$ -Käfig wurde in der Geometrie von $[Pt@Pb_{12}]^{2-}$ gerechnet.

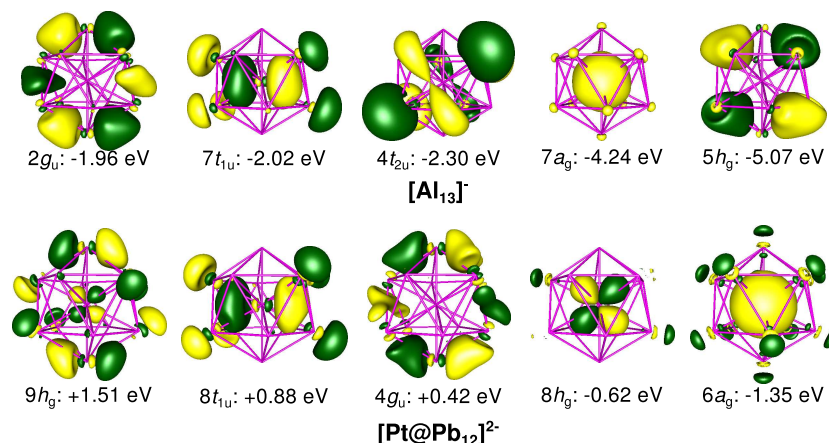


Abbildung 5.10: Ausgewählte Valenz-Molekülorbitale von $[Pt@Pb_{12}]^{2-}$ und $[Al_{13}]^-$. Aus den fünf höchsten besetzten MO-Sätzen ist jeweils ein Orbital dargestellt. Isoflächen bei 0.033 a.u.

halten die höchsten besetzten MOs von $[Al_{13}]^-$ und $[Pt@Pb_{12}]^{2-}$ deutlich mehr radiale Wechselwirkungen, besonders in den h_g - und g_u -MOs (siehe Abbildung 5.10).

Die Wiberg-Bindungsindizes der Hexacarbonylkomplexe entsprechen den Erwartungen für klassische Koordinationsverbindungen. Radiale Bindungen haben eine hohe Bindungsordnung, die Bindungsindizes für tangentialen Bindungen hingegen sind vernachlässigbar. Es werden auch keine tangentialen Bindungspfade für die Hexacarbonylkomplexe gefunden (Abbildungen der molekularen Graphen der $[M(CO)_6]$ finden sich in Abbildung A.4 im Anhang).

Der Vergleich zwischen den $[M(EH)_{12}]$ mit den Metallclustern $[Al_{13}]^-$, $[Pt@Pb_{12}]^{2-}$ und den Koordinationsverbindungen $[M(CO)_6]$ zeigt deutlich, dass die $[M(EH)_{12}]$ Charakteristika beider Verbindungsklassen aufweisen. Einerseits sind die tangentialen Wechselwirkungen in den $[M(EH)_{12}]$ so klein, dass sie nur in kleinen Wiberg-Bindungsindizes resultieren und nur in wenigen Fällen bindungskritische Punkte gefunden werden. Dies deutet darauf hin, dass das $(EH)_{12}$ Fragment als zwölf unabhängige Einelektronenliganden EH aufgefasst werden kann. Andererseits sind die Bindungsindizes deutlich größer als bei den klassischen Koordinationsverbindungen $[M(CO)_6]$ und die Tatsache, dass eben zum Teil tangentialen Bindungspfade gefunden werden, zeigt, dass prinzipiell bindende Wechselwirkungen zwischen den EH-Liganden vorliegen. Dies kann so gedeutet werden, dass die zwölf EH-Liganden einen $(EH)_{12}$ -Käfig bilden, der mit dem Zentralatom wechselwirkt. Allerdings sind die leeren $(EH)_{12}$ -Käfige – im Gegensatz zu $(Pb_{12})^{2-}$ – keine Minima auf der Potentialhyperfläche und Geometrieoptimierungen führen zum Zerfall der Käfige. Die Atome M werden also in $[M(EH)_{12}]$ nicht einfach nur in einen

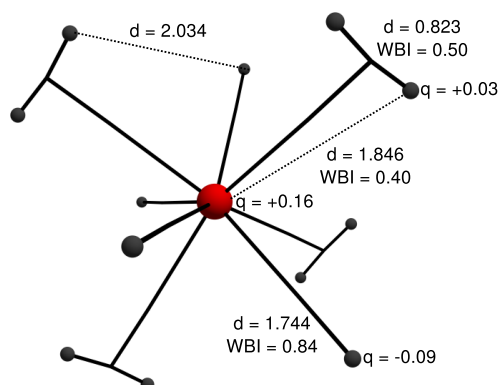


Abbildung 5.11: Bindungsanalyse von $[WH_4(H_2)_4]$. Kernabstände d in Å, Wiberg-Bindungsindizes WBI in a.u. und eine grafische Repräsentation des molekularen Graphen von $[WH_4(H_2)_4]$ mit BP86/TZVPP. Die durchgezogenen Verbindungslinien skizzieren den Verlauf der Bindungspfade, indem sie miteinander über Bindungspfade verknüpfte kritische Punkte verbinden. Hirshfeld-Partialladungen q in e mit BP86/TZ2P+.

bereits stabilen Käfig eingelagert.

Die Situation in $[WAu_{12}]$ ist vergleichbar mit der in $[M(EH)_{12}]$. Radiale Wechselwirkungen sind essentiell für die Stabilität der Verbindungen, wie Pyykkö *et al.* betonen [47]. Die Autoren geben die Stärke der d^{10} - d^{10} Au-Au-Wechselwirkungen („Aurophilie des Goldes“) [149–152] als Grund für starke radiale Wechselwirkungen an. Diese sollten demnach stärker sein als in den $[M(EH)_{12}]$, in denen zumindest für $E = Zn$ und Cd keine vergleichbaren Wechselwirkungen vorliegen sollten. Die Aurophilie des Goldes mag für eine zusätzliche Stabilität der $[WAu_{12}]$ sorgen, die Existenz von $[Mo(ZnCp^*)_3(ZnMe)_9]$ zeigt jedoch, dass Verbindungen auch ohne diese zusätzliche Stabilität der tangentialen Bindungen zugänglich sind.

Analoge Bindungsanalysen von $[WH_{12}]$ (Abbildung 5.11) bestätigen die von Gagliardi und Pyykkö gezogene Deutung der Verbindung als $[WH_4(H_2)_4]$ [51]. Bindungspfade finden sich zwischen jenen vier H-Atompaaren mit den kleinsten Abständen (0.823 Å mit BP86/TZVPP). Diese H–H-Bindungen sind deutlich länger als in freiem H_2 (0.750 Å mit BP86/TZVPP) und der WBI ist halbiert von 1.0 im freien H_2 zu 0.50 in $[WH_4(H_2)_4]$. Vom Wolframatom gehen acht Bindungspfade aus, die Bindungen zu vier Wasserstoffatomen und vier Diwasserstoffliganden zeigen. Es liegt demnach eine Koordinationszahl $CN = 8$ vor. Die gefundenen Hirshfeld-Partialladungen der H-Atome sind nahe Null, in Summe allerdings leicht negativ. Das Wolframatom ist demnach ein Netto-Elektronendonator. Bindungsindizes der Bindung vom Wolfram zu den Hydridliganden sind doppelt so groß wie jene zu den einzelnen H-Atomen der H_2 -Liganden.

Ein Vergleich von $[\text{WH}_4(\text{H}_2)_4]$ mit den ikosaedrischen $[\text{WAu}_{12}]$ und $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$ zeigt die Relevanz des wechselseitigen Einflusses von radialen und tangentialen Wechselwirkungen auf die Geometrie der Verbindung. In den Molekülen gibt es einen Konflikt zwischen der η^2 -Koordinierung eines Liganden (H_2 , entsprechend auch Au_2 oder E_2H_2) und der vollständigen Bindungsspaltung im Liganden (H , Au , EH). Die Bindungsspaltung im Liganden müsste durch die ausgebildete radiale Bindung überkompensiert werden. Im $[\text{WH}_4(\text{H}_2)_4]$ liegen beide Zustände gleichzeitig vor. Die Bindungsstärke der H-H -Bindung in H_2 ist aber auch stärker ($D_e = 111.8$ kcal/mol mit BP86/TZVPP) als die Au-Au -Bindung in Au_2 ($D_e = 51.1$ kcal/mol mit BP86/TZVPP) und die Zn-Zn -Bindung in Zn_2H_2 ($D_e = 57.1$ kcal/mol mit BP86/TZVPP). Auch die Verlängerung der H-H -Bindung in einem hypothetischen ikosaedrischen $[\text{WH}_{12}]$ wäre deutlich größer als eine entsprechende Verlängerung der Au-Au - oder Zn-Zn -Bindung: Eine Geometrieoptimierung des ikosaedrischen $[\text{WH}_{12}]$ mit BP86/TZVPP gibt tangentiale H-H -Abstände von 1.851 Å im Vergleich zu 0.750 Å in H_2 auf dem selben Niveau. In $[\text{WAu}_{12}]$ ist diese Verlängerung deutlich weniger drastisch (von 2.520 Å in Au_2 zu 2.833 Å), gleiches gilt beispielsweise für $[\text{W}(\text{ZnH})_{12}]$ (von 2.427 Å in Zn_2H_2 zu 2.834 Å). In einem ikosaedrischen $[\text{WH}_{12}]$ müssten wesentlich stärkere direkte H-H -Brücken gebrochen werden, um die ikosaedrische Koordination zu erhalten. Demnach ist die Tatsache, dass direkte Zn-Zn - oder Au-Au -Bindungen schwächer sind als H-H -Bindungen (und demnach nicht mehr so stark geschwächt werden müssen), eine Ursache für die Möglichkeit der ikosaedrischen Symmetrie dieser Verbindungen und die damit einhergehende hohe Koordinationszahl.

5.1.2 Geladene Verbindungen $[M(EH)_{12}]^q$ (M = Gr. 4 bis 9, q = 2– bis 3+) mit der Koordinationszahl 12

In diesem Abschnitt soll der Einfluss der Ladung des Zentralatoms in isovalenzelektronischen Verbindungen $[M(EH)_{12}]^q$ auf Geometrien und die chemische Bindung untersucht werden.

Durch den formellen Austausch eines Zentralatoms mit einem Ionen, das die gleiche Elektronenzahl hat, können häufig einander ähnliche Verbindungen erhalten werden, die dann bei unterschiedlichen Bedingungen synthetisiert werden können. Beispiele sind die zum $[Mo(CO)_6]$ isovalenzelektronischen geladenen Hexacarbonylkomplexe, die für d^6 -Ionen der Übergangsmetallgruppen 4 bis 8 [153–159] sowie Co^{3+} [160] als Salze bekannt sind. Als Gegenkation bei anionischen Komplexen wird dabei beispielsweise $[Na(THF)]^+$ verwendet [155]. Bei kationischen Hexacarbonylkomplexe ist $[Sb_2F_{11}]^-$ in flüssigem SbF_5 als Reaktionsmedium ein häufiges Gegenion [161]. Die Hexacarbonylkomplexe der dritten Übergangsmetallreihe wurden von Frenking *et al.* untersucht [162]. Sowohl experimentelle als auch theoretische Ergebnisse zeigen, dass die Struktur in allen $[M(CO)_6]^q$ oktaedrisch ist, der Austausch der Zentralatome durch isoelektronische Übergangsmetallionen die Struktur der Verbindung also nicht ändert.

Den gleichen Befund erhalten in theoretischen Studien auch Gagliardi und Pyykkö für $[MH_{12}]^q$ ($M^q = Ti^{2-}, V^-, Cr, Mo, W, Mn^+$), die sich insgesamt von zwei Strukturmotiven ($[CrH_{12}]$ und $[WH_{12}]$) ableiten lassen [51]. Wang *et al.* konnten in einer kombinierten experimentellen und theoretischen Studie zeigen, dass die zu $[WAu_{12}]$ isovalenzelektronischen Verbindungen $[MAu_{12}]^-$ ($M^- = V^-, Nb^-, Ta^-$) in der Gasphase wie $[WAu_{12}]$ I_h -symmetrisch sind [163]. Pyykkö und Runeberg haben dies für $[TaAu_{12}]^-$ und $[ReAu_{12}]^+$ bereits in ihrer ersten Studie über ikosaedrische Goldverbindungen auf der Grundlage quantenchemischer Rechnungen gezeigt [45].

Im Folgenden wird untersucht, ob auch die zu $[Mo(ZnH)_{12}]$ isovalenzelektronischen Verbindungen die gleichen Minimumstrukturen haben und wie sich die Natur der chemischen Bindung bei Änderung der Ladung des Zentralatoms ändert. Dabei werden auch mögliche synthetische Zielverbindungen diskutiert.

5.1.2.1 Geometrien

Geometrieoptimierungen der Verbindungen $[M(EH)_{12}]^q$ (M = Ti, Zr, Hf, q = -2; M = V, Nb, Ta, q = -1; M = Mn, Tc, Re, q = +1; M = Fe, Ru, Os, q = +2; M = Co, Rh, Ir, q = +3; E = Zn, Cd, Hg) auf BP86/TZVPP-Niveau liefern in allen Fällen ikosaedrische Minimumstrukturen. Die Abhängigkeit der berechneten Kernabstände vom Zentralatom M zeigt für jede Gruppe des PSE die gleichen Trends, die auch bei den

Tabelle 5.10: Geometriedaten und Wiberg-Bindungsindizes der I_h -symmetrischen lokalen Minima von $[M(\text{ZnH})_{12}]^q$, berechnet mit BP86/TZVPP. Abstände d in Å, Wiberg Bindungsindizes WBI in a.u.

$[M(\text{EH})_{12}]^q$	$d(\text{M-Zn})$	$d(\text{Zn-Zn})$	$d(\text{Zn-H})$	WBI(M-Zn)	WBI(Zn-Zn)
$[\text{Ti}(\text{ZnH})_{12}]^{2-}$	2.674	2.812	1.593	0.54	0.10
$[\text{Zr}(\text{ZnH})_{12}]^{2-}$	2.772	2.915	1.595	0.53	0.10
$[\text{Hf}(\text{ZnH})_{12}]^{2-}$	2.771	2.913	1.594	0.55	0.09
$[\text{V}(\text{ZnH})_{12}]^{-}$	2.632	2.767	1.569	0.46	0.09
$[\text{Nb}(\text{ZnH})_{12}]^{-}$	2.717	2.857	1.570	0.51	0.11
$[\text{Ta}(\text{ZnH})_{12}]^{-}$	2.724	2.864	1.568	0.50	0.09
$[\text{Mn}(\text{ZnH})_{12}]^{+}$	2.606	2.740	1.543	0.35	0.10
$[\text{Tc}(\text{ZnH})_{12}]^{+}$	2.672	2.809	1.540	0.42	0.11
$[\text{Re}(\text{ZnH})_{12}]^{+}$	2.686	2.824	1.538	0.39	0.09
$[\text{Fe}(\text{ZnH})_{12}]^{2+}$	2.623	2.758	1.540	0.31	0.10
$[\text{Ru}(\text{ZnH})_{12}]^{2+}$	2.684	2.822	1.536	0.38	0.11
$[\text{Os}(\text{ZnH})_{12}]^{2+}$	2.698	2.836	1.533	0.35	0.09
$[\text{Co}(\text{ZnH})_{12}]^{3+}$	2.667	2.804	1.542	0.28	0.11
$[\text{Rh}(\text{ZnH})_{12}]^{3+}$	2.730	2.871	1.538	0.32	0.11
$[\text{Ir}(\text{ZnH})_{12}]^{3+}$	2.736	2.877	1.534	0.31	0.09

neutralen $[M(\text{EH})_{12}]$ beobachtet wurden. Schwerere Zentralatome M und schwerere Ligandoratome E führen zu längeren M - E - und E - E -Bindungen (Geometrieparameter für Zn -Verbindungen sind in Tabelle 5.10 angegeben). Mit schwach koordinierenden Anionen wie $[\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^{-}$ könnten die kationischen Verbindungen als Salze analog zu den kationischen Hexacarbonylverbindungen [161] hergestellt werden. In Analogie zu $[\text{V}(\text{CO})_6]^{-}$ könnte $[\text{V}(\text{ZnH})_{12}]^{-}$ als Salz mit $[\text{Na}(\text{THF})]^+$ als Gegenion erhalten werden.

Der Verlauf der errechneten M - E -Bindungslängen in Abhängigkeit von der Gruppe des Zentralatoms M ist in der Abbildung 5.12 graphisch dargestellt (die berechneten Kernabstände aller Verbindungen sind in den Tabellen A.10 bis A.15 im Anhang angegeben). Die kürzesten M - E -Bindungslängen haben Verbindungen mit Zentralatomen der Gruppe 7 für alle E und alle Übergangsmetallreihen. Die größten Bindungslängen werden typischerweise für die Dianionen mit Zentralatomen der Gruppe 4 gefunden. Auf eine Berechnung von Energien einer zu Gleichung (5.1) analogen Reaktion wurde verzichtet, da die Energien in den Gasphasenrechnungen maßgeblich durch die unterschiedlich hohen Ladungen der zu vergleichenden Moleküle bestimmt werden. Testrechnungen haben ergeben, dass für höher positiv oder negativ geladene Ikosaeder exoenergetische Reaktionsenergien erhalten werden. Dies ist darauf zurückzuführen, dass in den Ikosaedern die Ladungen besser delokalisiert werden können als in den Ausgangsver-

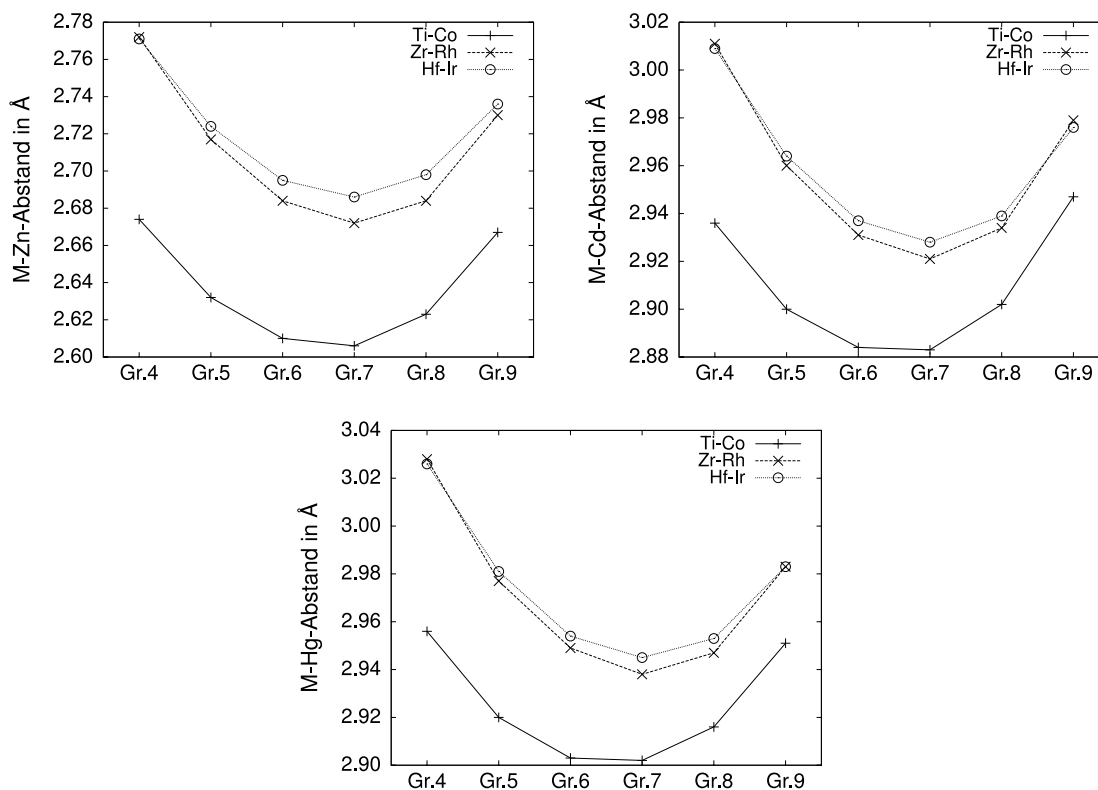


Abbildung 5.12: M-E-Abstände in den Verbindungen $[M(EH)_{12}]^q$ in Abhängigkeit der Gruppe von M im PSE.

bindungen $[M(GaH)_6]^q$.

5.1.2.2 Bindungsanalysen

Die Molekülorbitale der $[M(EH)_{12}]^q$ sind ähnlich jenen der diskutierten neutralen Verbindungen. Die höchsten besetzten Valenz-MOs haben t_{1u} -, h_g - und a_g -Symmetrie und beschreiben Wechselwirkungen der Atome E mit den p -, d - und s -AOs der Zentralatome M. Die Eigenwerte ϵ dieser MOs und des LUMO sinken innerhalb einer Periode von den dianionischen Verbindungen zu den trikationischen (Abbildung 5.13 links). Dies besagt, dass, wie erwartet, die Elektronenaffinität für stärker positiv geladene Verbindungen steigt. Im Fall der hier untersuchten Verbindungen ist das LUMO vierfach (g_u) bzw. bei den trikationischen Verbindungen fünffach (h_g) entartet. Das Zentralatom und die Ladung der Verbindung haben nicht nur auf die absolute Energie der Orbitale einen Einfluss, sondern auch auf deren relative energetische Lage (Abbildung 5.13 rechts). Der energetische Abstand der höchsten besetzten t_{1u} - und a_g -Orbitale zum LUMO ist für die gesamte Periode nahezu unverändert. Im Gegensatz dazu fällt die energetische Lage

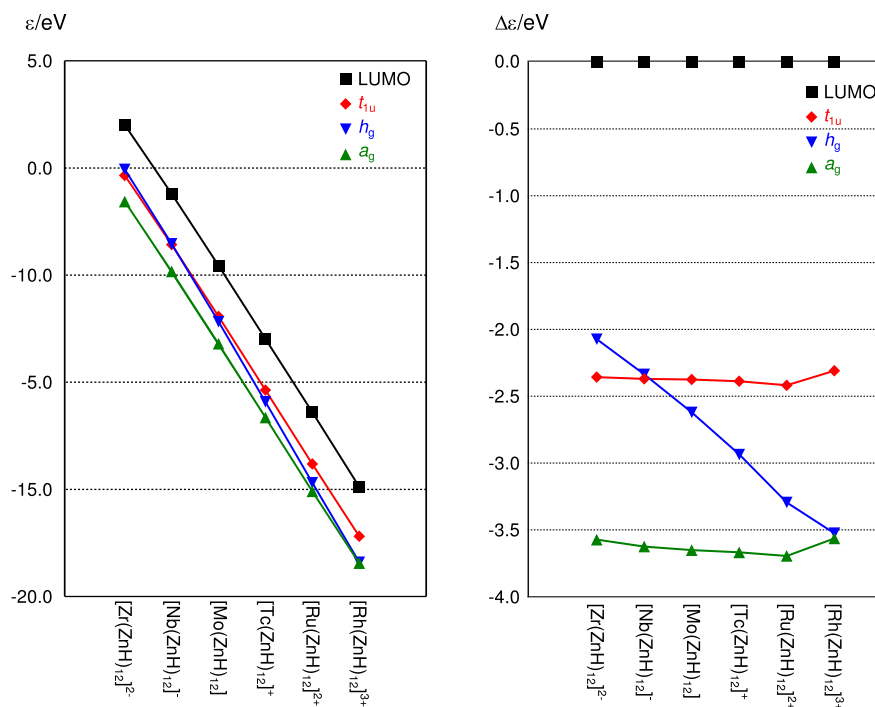


Abbildung 5.13: Eigenwerte ε der Kohn-Sham Molekülorbitale von $[M(\text{ZnH})_{12}]^q$ ($M = \text{Zr bis Rh}$; $q = 2- \text{ bis } 3+$). Links: Absolute Eigenwerte; Rechts: Energiedifferenz zum jeweiligen LUMO. Das LUMO ist vierfach (g_u ; $M^q = \text{Zr}^{2-} \text{ bis } \text{Ru}^{2+}$) oder fünffach (h_g ; $M^q = \text{Rh}^{3+}$) entartet.

der h_g (d -artigen) Orbitale stark und monoton von den Dianionen zu den Trikationen ab.

Die topologische Analyse der Elektronendichten zeigt, dass in den ikosaedrischen Verbindungen tangentielle Bindungspfade nicht nur in Abhängigkeit vom E–E-Bindungsabstand und der Größe der Atome E auftreten. Es werden Zn–Zn-Bindungspfade für $[\text{Ti}(\text{ZnH})_{12}]^{2-}$ und $[\text{V}(\text{ZnH})_{12}]^{-}$ gefunden, obwohl die dort vorliegenden Zn–Zn-Abstände größer sind als beispielsweise in $[\text{Cr}(\text{ZnH})_{12}]$ oder $[\text{Mn}(\text{ZnH})_{12}]^{+}$, die nur radiale Bindungspfade zeigen (Abbildung 5.15). Auch für Cd- (Abbildung 5.16) und Hg-Verbindungen (Abbildung 5.17) gilt, dass für stärker negativ geladene Verbindungen häufiger tangentielle Bindungspfade gefunden werden, auch wenn die berechneten Kernabstände größer sind als bei den neutralen oder positiv geladenen Molekülen. Allerdings wird auch die These bestätigt, größere Atome E und kleinere Atome M die Ausbildung von bindungskritischen Punkten fördern: Während mit $[\text{Ti}(\text{ZnH})_{12}]^{2-}$ und $[\text{V}(\text{ZnH})_{12}]^{-}$ nur zwei Verbindungen Zn–Zn-Bindungspfade zeigen, werden für alle Cd-Verbindungen der ersten Übergangsmetallreihe welche gefunden und für alle Hg-

Verbindungen der ersten und zweiten Übergangsmetallreihe. Zusätzlich liegen noch in $[Zr(CdH)_{12}]^{2-}$, $[Hf(CdH)_{12}]^{2-}$ und $[Hf(HgH)_{12}]^{2-}$ E–E-Bindungspfade bei dianionischen Verbindungen vor.

Wiberg-Bindungsindizes (WBI) der Zn–Zn-Bindungen in $[M(ZnH)_{12}]^q$ zeigen keine Korrelation mit dem Auftreten von Bindungspfaden, haben aber – ähnlich jenen der neutralen $[M(EH)_{12}]$ – einen Wert von ~ 0.1 (Tabelle 5.10). Die berechneten WBI der M–Zn-Bindungen sind für die dianionischen Verbindungen größer (~ 0.5) als für die trikationischen (~ 0.3) und zeigen dabei für jede *d*-Block-Periode einen monoton fallenden Verlauf. Identische Befunde ergeben die Populationsanalysen der Cd- und Hg-Verbindungen (Tabellen A.10 bis A.15 im Anhang).

Zum Vergleich untereinander wurden die Energiedekompositionsanalysen mit Fragmenten durchgeführt, die isoelektronisch zu denen der untersuchten Neutralverbindungen $[M(EH)_{12}]$ sind. Das heißt, die $(EH)_{12}$ -Fragmente waren immer in einem neutralen 7A_g Zustand ($a_g^1 h_g^5$) und die Zentralatome M^q hatten eine 7S -Besetzung ($s^1 d^5$). Die elektronischen Zustände der Fragmente wurden wegen der Vergleichbarkeit der Ergebnisse miteinander gewählt.

Die geringste Stabilisierung ΔE_{int} für die gewählten Fragmente liegt bei den neutralen Verbindungen mit Zentralatomen der Gruppe 6 ($\Delta E_{\text{int}} = -348.8$ kcal/mol für $[Mo(ZnH)_{12}]$; $\Delta E_{\text{int}} = -568.7$ kcal/mol für $[Zr(ZnH)_{12}]^{2-}$; $\Delta E_{\text{int}} = -1113.2$ kcal/mol für $[Rh(ZnH)_{12}]^{3+}$; siehe Tabelle 5.11 und Abbildung 5.14 für Zn-Verbindungen der zweiten *d*-Block-Periode). Grund für den Anstieg der Wechselwirkung hin zu geladenen Verbindungen ist die Verteilung der Ladung des Zentralatoms durch die Bindungsbildung. Dieser Trend sowie weitere Überlegungen zu den EDA der $[M(EH)_{12}]^q$ gelten für alle E und die Verbindungen aller drei *d*-Block-Perioden. Repräsentativ werden hier die Zn-Verbindungen von $M = Zr^{2-}$ bis Rh^{3+} diskutiert. Die Ergebnisse aller Energiedekompositionsanalysen finden sich in den Tabellen A.16 bis A.20 im Anhang.

Der gefundene Trend von ΔE_{int} (größere $|\Delta E_{\text{int}}|$ der höher geladenen und minimale $|\Delta E_{\text{int}}|$ der neutralen Verbindungen) wird durch die Orbitalbeiträge ΔE_{orb} bestimmt (Abbildung 5.14). Haben auch ΔE_{Pauli} und ΔE_{elstat} für $M = Zr^{2-}$ bis Mo größere Beträge als ΔE_{orb} , so liefert die Summe dieser beiden einen nahezu konstanten Beitrag zu ΔE_{int} . Die Beträge von ΔE_{Pauli} und ΔE_{elstat} sind monoton fallend von den dianionischen ($\Delta E_{\text{elstat}} = -1226.3$ kcal/mol und $\Delta E_{\text{Pauli}} = 1206.9$ kcal/mol für $[Zr(ZnH)_{12}]^{2-}$) zu den trikationischen Molekülen ($\Delta E_{\text{elstat}} = +0.8$ kcal/mol und $\Delta E_{\text{Pauli}} = 283.6$ kcal/mol für $[Rh(ZnH)_{12}]^{3+}$).

Die diffusere Elektronendichte der negativ geladenen Zentralatome führt zu einer stärkeren Überlappung der Elektronendichten beider Fragmente, was die große Pauli-

Tabelle 5.11: Ergebnisse der EDA von $[M(\text{ZnH})_{12}]^q$. Fragmente M^q ($d^{5\alpha}s^{1\alpha}$) und $(\text{ZnH})_{12}$ ($a_g^{1\beta}h_g^{5\beta}$) in Septett-Zuständen. Berechnet mit BP86/TZ2P+. Energien in kcal/mol.

	$\text{Zr}^{2-} + (\text{ZnH})_{12}$		$\text{Nb}^- + (\text{ZnH})_{12}$		$\text{Mo} + (\text{ZnH})_{12}$	
ΔE_{int}	-568.7		-443.0		-348.8	
ΔE_{Pauli}	1206.9		917.8		594.5	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-1226.3	(69.1%)	-886.2	(65.1%)	-540.1	(57.2%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-549.3	(30.9%)	-474.6	(34.9%)	-403.2	(42.8%)
$\Delta E(a_g)^{[b]}$	-225.1	(41.0%)	-170.8	(36.0%)	-96.4	(23.9%)
$\Delta E(h_g)^{[b]}$	-317.1	(57.7%)	-302.5	(63.8%)	-288.0	(71.5%)
$\Delta E(t_{1u})^{[b]}$	-7.0	(1.3%)	-1.2	(0.2%)	-18.3	(4.5%)

	$\text{Tc}^+ + (\text{ZnH})_{12}$		$\text{Ru}^{2+} + (\text{ZnH})_{12}$		$\text{Rh}^{3+} + (\text{ZnH})_{12}$	
ΔE_{int}	-369.6		-597.8		-1113.2	
ΔE_{Pauli}	434.5		352.3		283.6	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-280.8	(34.9%)	-112.9	(11.9%)	0.8	(-0.1%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-523.3	(65.1%)	-837.2	(88.1%)	-1397.5	(100.1%)
$\Delta E(a_g)^{[b]}$	-82.1	(15.7%)	-69.2	(8.3%)	-46.8	(3.4%)
$\Delta E(h_g)^{[b]}$	-385.1	(73.6%)	-650.8	(77.8%)	-1160.1	(83.0%)
$\Delta E(t_{1u})^{[b]}$	-55.1	(10.5%)	-114.8	(13.7%)	-187.1	(13.4%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

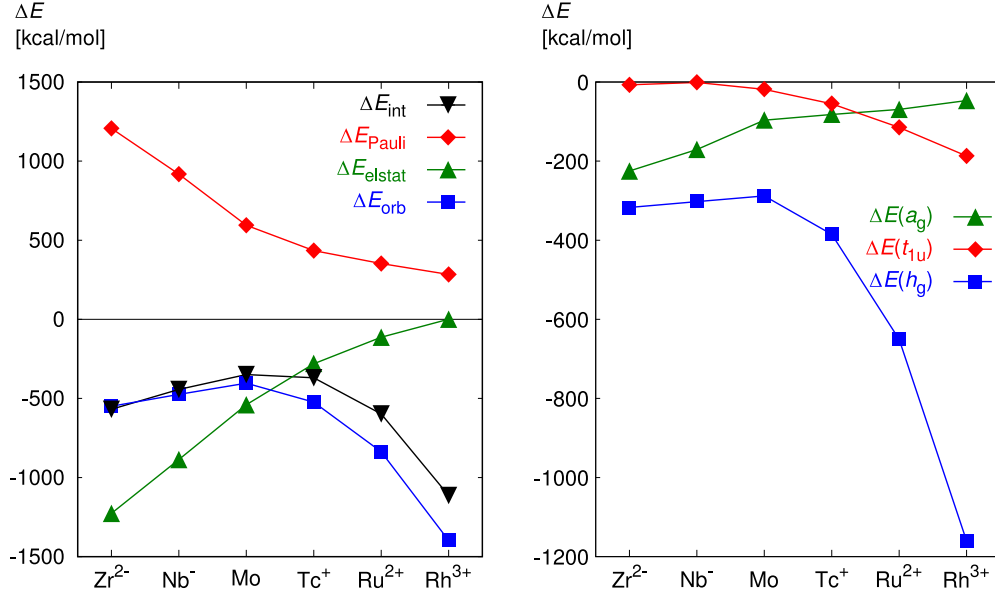


Abbildung 5.14: Grafische Darstellung der EDA Ergebnisse (Tabelle 5.11) von $M^q + (\text{ZnH})_{12}$ für die auf der Abszisse angegebenen M^q .

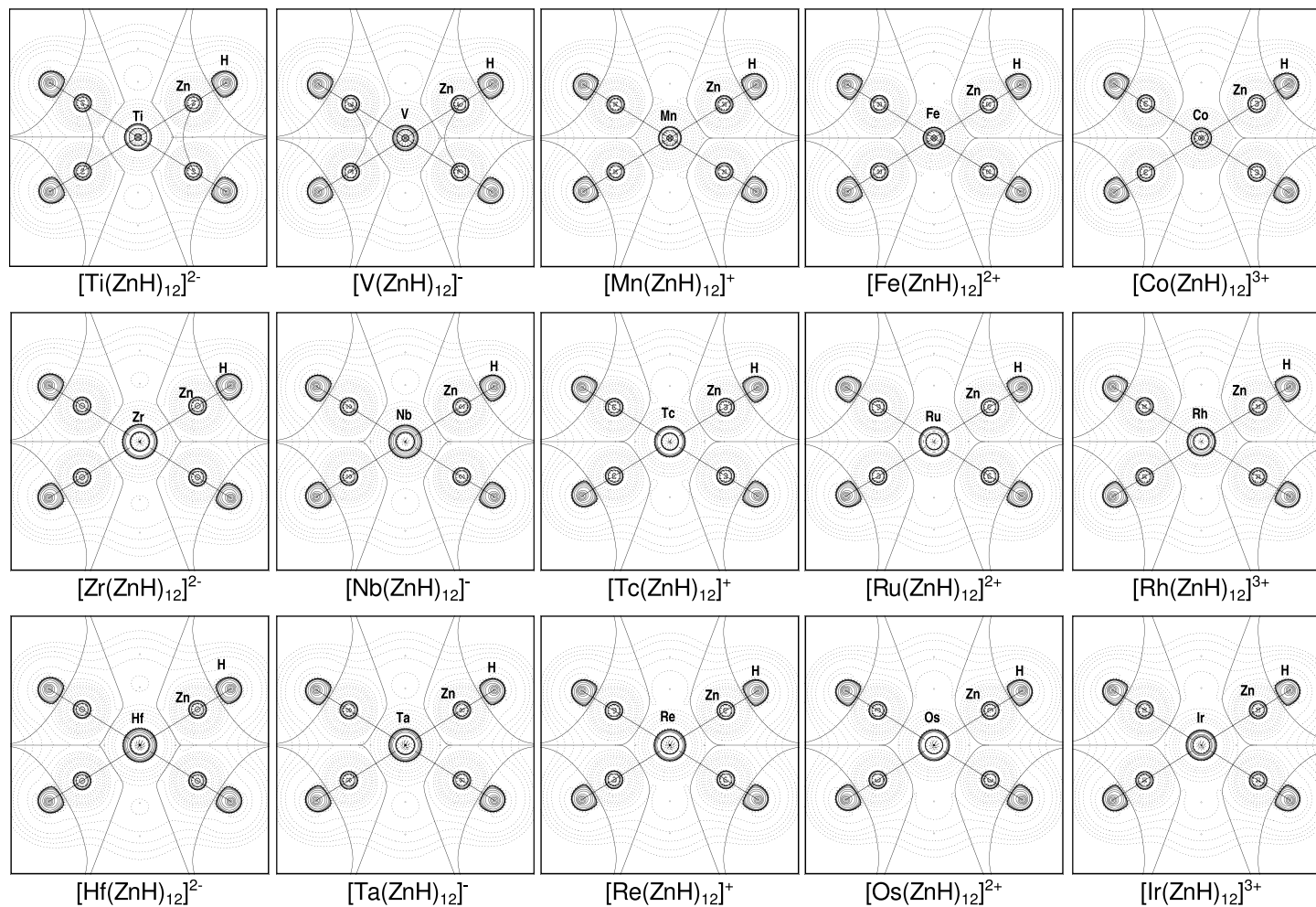


Abbildung 5.15: Laplace-Verteilungen $\nabla^2\rho$ und molekulare Graphen der geladenen $[M(ZnH)_{12}]^q$. Durchgezogene Linien zeigen Bereiche mit $\nabla^2\rho < 0$, gestrichelte Linien mit $\nabla^2\rho > 0$. Durchgezogene Linien, die Atomkerne miteinander verbinden, stellen Bindungspfade dar, senkrecht dazu sind die Schnittstrecken der Nullflussflächen mit der betrachtete Ebene.

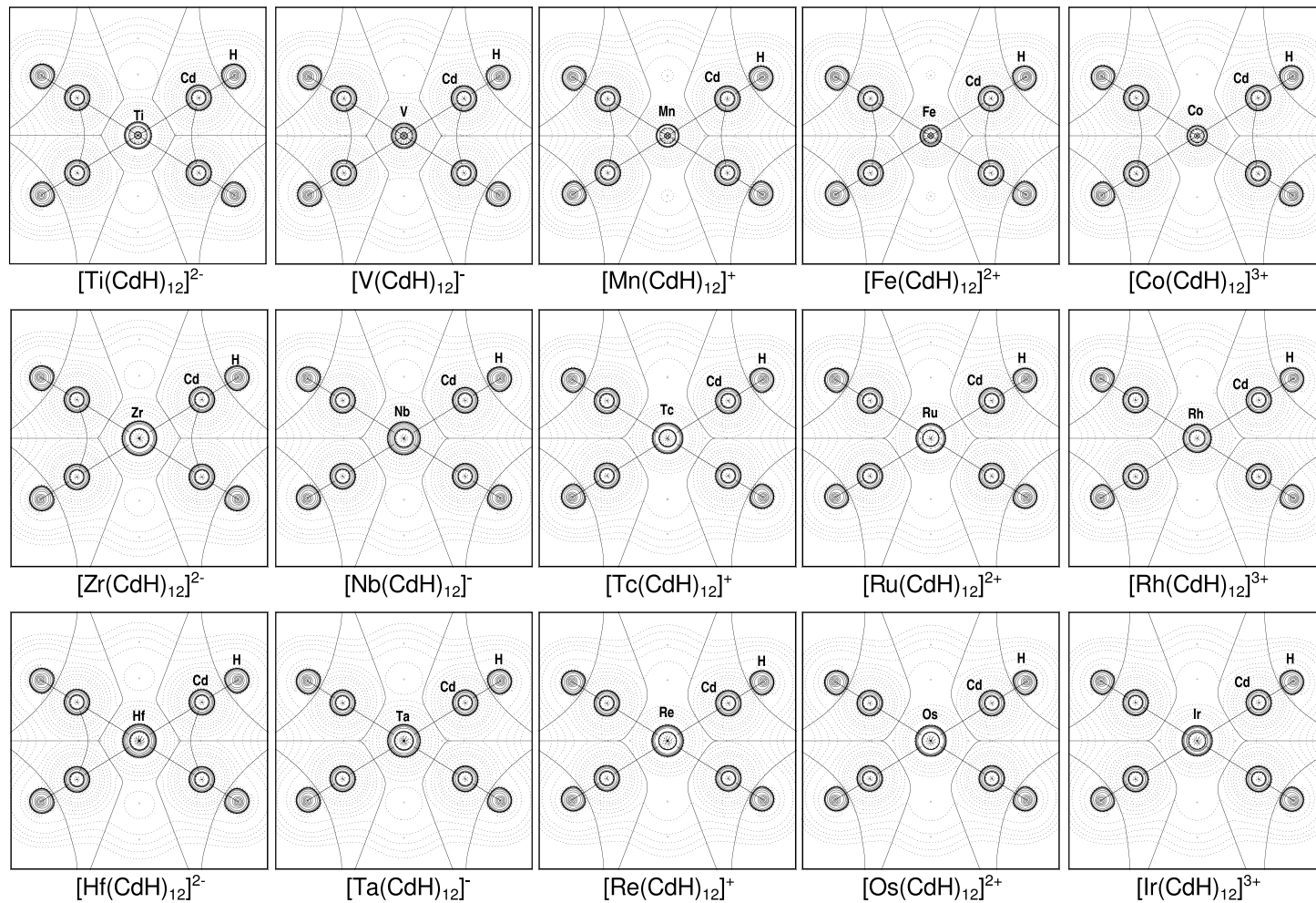


Abbildung 5.16: Laplace-Verteilungen $\nabla^2\rho$ und molekulare Graphen der geladenen $[\text{M}(\text{CdH})_{12}]^q$. Durchgezogene Linien zeigen Bereiche mit $\nabla^2\rho < 0$, gestrichelte Linien mit $\nabla^2\rho > 0$. Durchgezogene Linien, die Atomkerne miteinander verbinden, stellen Bindungspfade dar, senkrecht dazu sind die Schnittstrecken der Nullflussflächen mit der betrachtete Ebene.

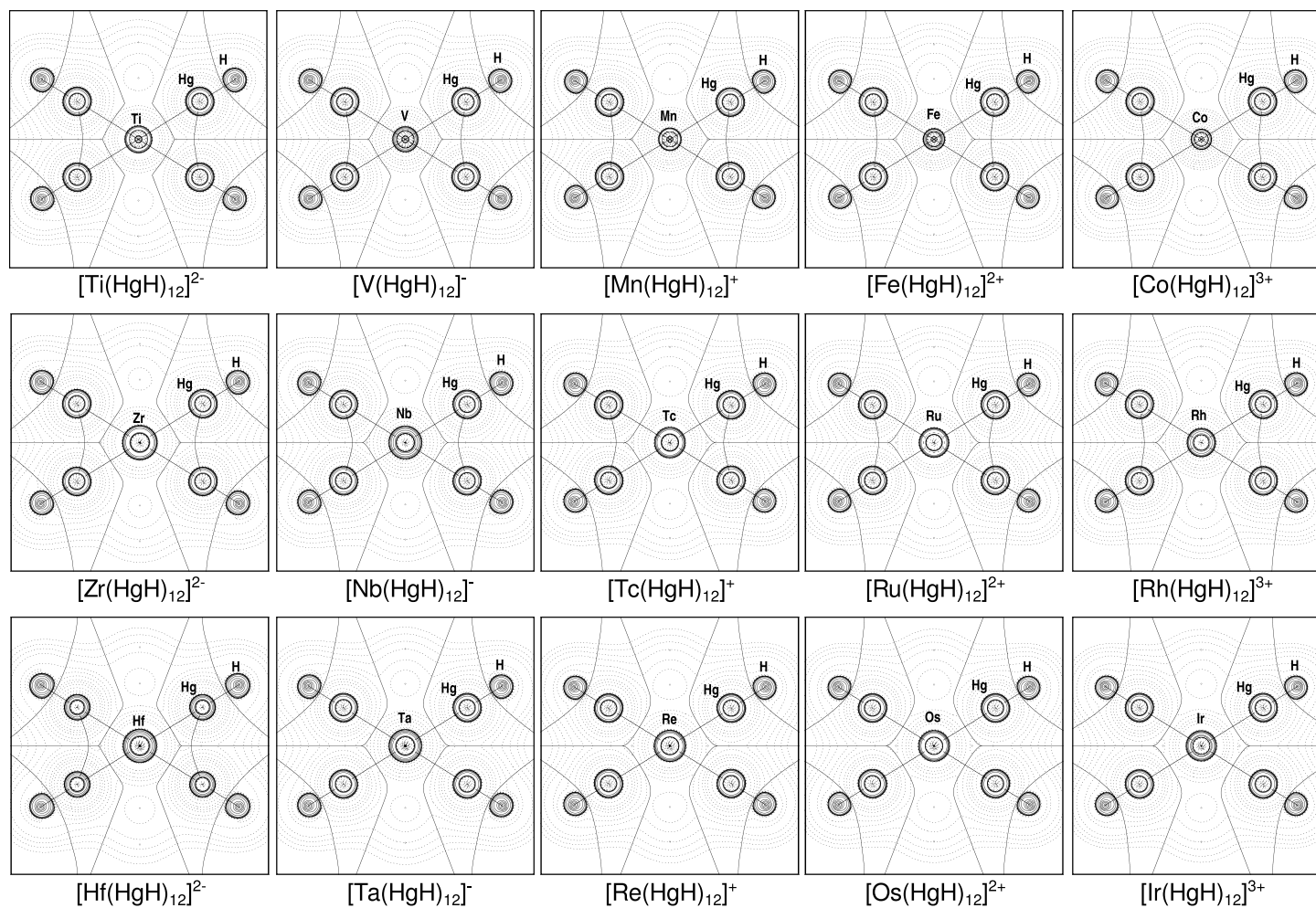


Abbildung 5.17: Laplace-Verteilungen $\nabla^2\rho$ und molekulare Graphen der geladenen $[M(HgH)_{12}]^q$. Durchgezogene Linien zeigen Bereiche mit $\nabla^2\rho < 0$, gestrichelte Linien mit $\nabla^2\rho > 0$. Durchgezogene Linien, die Atomkerne miteinander verbinden, stellen Bindungspfade dar, senkrecht dazu sind die Schnittstrecken der Nullflussflächen mit der betrachtete Ebene.

Repulsion erklärt.

Im ΔE_{elstat} -Term sind elektrostatische Wechselwirkungen der Kerne sowie der Elektronendichten eines Fragments mit dem jeweils anderen Fragment enthalten (Gleichung 3.79). Die attraktive elektrostatische Wechselwirkung der Elektronendichte der (EH)₁₂-Fragmente mit den Kernen der Zentralatome sollte für die stärker positiv geladenen Zentralatome am stärksten sein, da sie die höchste positive Kernladung aufweisen. Die repulsive Wechselwirkung dieser Elektronendichte mit der Elektronendichte des Zentralatoms sollte für die am stärksten positiv geladenen Zentralatome am geringsten sein, da deren Elektronendichte durch die Ladung stark kontrahiert ist. Beide Effekte sprächen für eine stärkere elektrostatische Stabilisierung der positiv geladenen Verbindungen, was im Gegensatz zu den gefundenen Ergebnissen (Abbildung 5.14) steht. Es müssen demnach die repulsiven elektrostatischen Wechselwirkungen der Kerne beider Fragmente miteinander – sie steigt für die höher geladenen Zentralatome – und die attraktiven Wechselwirkungen der Elektronendichte des Zentralatoms mit den Kernen des (EH)₁₂-Fragments für den beobachteten Trend verantwortlich sein. Aufgrund der stärkeren Ausbreitung der Elektronendichte der anionischen Zentralatome ist diese Wechselwirkung für die anionischen Systeme größer. Insbesondere die Tatsache, dass in $[\text{Rh}(\text{ZnH})_{12}]^{3+}$ nahezu gar kein elektrostatischer Beitrag zu ΔE_{int} vorhanden ist, zeigt, dass die attraktive Wechselwirkung der Elektronendichte des (EH)₁₂-Fragments mit dem Kern des Zentralatoms keine Rolle für den Verlauf von ΔE_{elstat} spielt. Vielmehr wird dieser durch die Wechselwirkung der Elektronendichte des Zentralatoms mit den Kernen des (EH)₁₂-Fragments dominiert.

Der zunächst intuitiv nicht erwartete Befund, dass die elektrostatische Wechselwirkung zwischen einem geladenen und einem neutralen Fragment kleiner ist als die zwischen zwei neutralen Fragmenten, lässt sich durch die kompaktere Elektronendichte am Metallion erklären. Diese hat nur eine geringe Überlappung mit den Kernen des anderen Fragments, was zu einer insgesamt geringeren elektrostatischen Wechselwirkung führt.

Der Verlauf der Orbitalwechselwirkung für die unterschiedlichen Zentralatome von Zr^{2-} nach Rh^{3+} wird wesentlich durch den Beitrag der h_g -Orbitale an ΔE_{orb} bestimmt (Abbildung 5.14 und Tabelle 5.11 für Zn-Moleküle der zweiten Übergangsmetallperiode, Tabellen A.16 bis A.20 im Anhang für alle untersuchten Verbindungen). Während der Beitrag der p -artigen t_{1u} -Wechselwirkungen zu den kationischen Systemen hin zunimmt, nimmt jener der s -artigen a_g -Wechselwirkungen beständig ab. Der h_g -Beitrag nimmt von Zr^{2-} bis Mo leicht ab und bis Rh^{3+} dann stark zu.

Der t_{1u} -Beitrag beschreibt die Donierung in leere p -AOs des Zentralatoms. Diese Donierung von Elektronendichte ist hin zu positiv geladenen Zentralatomen deutlich

Tabelle 5.12: Ergebnisse der EDA-NOCV von $[M(ZnH)_{12}]^q$ mit BP86/TZ2P+. Die Fragmente sind $M^q(d^{5\alpha}s^{1\alpha})$ und $(ZnH)_{12}$ ($a_g^{1\beta}h_g^{5\beta}$) in I_h -Symmetrie. Energien in kcal/mol.

	$Zr^{2-} + (ZnH)_{12}$		$Nb^{-} + (ZnH)_{12}$		$Mo + (ZnH)_{12}$	
ΔE_{int}	-568.7		-443.0		-349.0	
ΔE_{Pauli}	1206.9		917.8		594.6	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-1226.3	(69.0%)	-886.2	(65.1%)	-540.1	(57.2%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-549.3	(30.9%)	-474.6	(34.9%)	-403.5	(42.8%)
$\Delta E(1\alpha)^{[b]}$	-241.9	(s; 0.991)	-183.8	(s; 0.777)	-94.2	(s; 0.589)
$\Delta E(2\alpha)^{[b]}$	-68.3	(d; 0.513)	-67.0	(d; 0.545)	-39.8	(d; 0.539)
$\Delta E(3\alpha)^{[b]}$	-68.3	(d; 0.513)	-67.0	(d; 0.545)	-39.8	(d; 0.539)
$\Delta E(4\alpha)^{[b]}$	-68.3	(d; 0.513)	-67.0	(d; 0.545)	-39.8	(d; 0.539)
$\Delta E(5\alpha)^{[b]}$	-68.3	(d; 0.513)	-67.0	(d; 0.545)	-39.8	(d; 0.539)
$\Delta E(6\alpha)^{[b]}$	-68.3	(d; 0.513)	-66.9	(d; 0.544)	-39.8	(d; 0.539)
$\Delta E(7\alpha)^{[b]}$	-0.5	(p; 0.064)	-0.4	(p; 0.071)	-3.1	(p; 0.100)
$\Delta E(8\alpha)^{[b]}$	-0.5	(p; 0.064)	-0.4	(p; 0.071)	-3.1	(p; 0.100)
$\Delta E(9\alpha)^{[b]}$	-0.5	(p; 0.064)	-0.4	(p; 0.071)	-3.1	(p; 0.100)
$\Delta E(1\beta)^{[b]}$	+1.6	(d; 0.400)	+2.9	(d; 0.514)	-17.8	(d; 0.635)
$\Delta E(2\beta)^{[b]}$	+1.6	(d; 0.400)	+2.9	(d; 0.514)	-17.8	(d; 0.635)
$\Delta E(3\beta)^{[b]}$	+1.6	(d; 0.400)	+2.9	(d; 0.513)	-17.8	(d; 0.635)
$\Delta E(4\beta)^{[b]}$	+1.6	(d; 0.400)	+2.9	(d; 0.513)	-17.8	(d; 0.635)
$\Delta E(5\beta)^{[b]}$	+1.6	(d; 0.400)	+2.9	(d; 0.513)	-17.8	(d; 0.635)
$\Delta E(6\beta)^{[b]}$	+2.0	(s; 0.098)	+2.0	(s; 0.118)	-2.3	(s; 0.148)
$\Delta E(7\beta)^{[b]}$	+0.1	(p; 0.064)	+0.9	(p; 0.071)	-1.5	(p; 0.100)
$\Delta E(8\beta)^{[b]}$	+0.1	(p; 0.064)	+0.9	(p; 0.071)	-1.5	(p; 0.100)
$\Delta E(9\beta)^{[b]}$	+0.1	(p; 0.064)	+0.9	(p; 0.071)	-1.5	(p; 0.100)
$\sum \Delta E(s)^{[c]}$	-239.9	(43.7%)	-181.8	(38.3%)	-96.5	(23.9%)
$\sum \Delta E(d)^{[c]}$	-333.5	(60.7%)	-320.4	(67.5%)	-13.8	(3.4%)
$\sum \Delta E(p)^{[c]}$	-1.2	(0.2%)	+1.5	(-0.3%)	-287.5	(71.2%)
Rest ^[c]	+25.3	(-4.6%)	+26.1	(-5.5%)	-5.7	(1.4%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[c] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

Tabelle 5.12: (Fortsetzung) Ergebnisse der EDA-NOCV von $[M(\text{ZnH})_{12}]^a$ mit BP86/TZ2P+. Die Fragmente sind $M^a(d^{5\alpha}s^{1\alpha})$ und $(\text{ZnH})_{12}$ ($a_g^{1\beta}h_g^{5\beta}$) in I_h -Symmetrie. Energien in kcal/mol.

	$\text{Tc}^+ + (\text{ZnH})_{12}$		$\text{Ru}^{2+} + (\text{ZnH})_{12}$		$\text{Rh}^{3+} + (\text{ZnH})_{12}$	
ΔE_{int}	−369.6		−597.8		−1113.2	
ΔE_{Pauli}	434.5		352.3		283.6	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	−280.8	(34.9%)	−112.9	(11.9%)	+0.8	(−0.1%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	−523.3	(65.1%)	−837.2	(88.1%)	−1397.5	(100.1%)
$\Delta E(1\alpha)^{[b]}$	−66.9	(s; 0.615)	−42.9	(s; 0.672)	−5.3	(s; 0.726)
$\Delta E(2\alpha)^{[b]}$	−9.7	(d; 0.546)	+17.2	(d; 0.507)	+34.6	(d; 0.458)
$\Delta E(3\alpha)^{[b]}$	−9.7	(d; 0.546)	+17.2	(d; 0.506)	+34.6	(d; 0.458)
$\Delta E(4\alpha)^{[b]}$	−9.7	(d; 0.546)	+17.2	(d; 0.506)	+34.6	(d; 0.458)
$\Delta E(5\alpha)^{[b]}$	−9.7	(d; 0.546)	+17.2	(d; 0.506)	+34.5	(d; 0.458)
$\Delta E(6\alpha)^{[b]}$	−9.7	(d; 0.546)	+17.2	(d; 0.506)	+34.5	(d; 0.458)
$\Delta E(7\alpha)^{[b]}$	−7.4	(p; 0.108)	−14.4	(p; 0.133)	−22.8	(p; 0.155)
$\Delta E(8\alpha)^{[b]}$	−7.4	(p; 0.108)	−14.4	(p; 0.133)	−22.8	(p; 0.155)
$\Delta E(9\alpha)^{[b]}$	−7.4	(p; 0.108)	−14.4	(p; 0.133)	−22.8	(p; 0.155)
$\Delta E(1\beta)^{[b]}$	−61.3	(d; 0.712)	−136.2	(d; 0.798)	−245.7	(d; 0.866)
$\Delta E(2\beta)^{[b]}$	−61.2	(d; 0.712)	−136.2	(d; 0.798)	−245.7	(d; 0.866)
$\Delta E(3\beta)^{[b]}$	−61.2	(d; 0.712)	−136.1	(d; 0.797)	−245.6	(d; 0.866)
$\Delta E(4\beta)^{[b]}$	−61.2	(d; 0.712)	−136.1	(d; 0.797)	−245.6	(d; 0.866)
$\Delta E(5\beta)^{[b]}$	−61.2	(d; 0.711)	−136.0	(d; 0.797)	−245.6	(d; 0.866)
$\Delta E(6\beta)^{[b]}$	−9.8	(s; 0.160)	−21.7	(s; 0.191)	−38.3	(s; 0.224)
$\Delta E(7\beta)^{[b]}$	−5.7	(p; 0.108)	−12.8	(p; 0.133)	−21.2	(p; 0.155)
$\Delta E(8\beta)^{[b]}$	−5.7	(p; 0.108)	−12.8	(p; 0.133)	−21.2	(p; 0.155)
$\Delta E(9\beta)^{[b]}$	−5.7	(p; 0.108)	−12.7	(p; 0.133)	−21.2	(p; 0.155)
$\sum \Delta E(s)^{[c]}$	−76.7	(14.7%)	−64.6	(7.7%)	−43.6	(3.1%)
$\sum \Delta E(d)^{[c]}$	−354.6	(67.8%)	−594.6	(71.0%)	−1055.4	(75.5%)
$\sum \Delta E(p)^{[c]}$	−39.3	(7.5%)	−81.5	(9.7%)	−132.0	(9.4%)
Rest ^[c]	−52.7	(10.1%)	−96.5	(11.5%)	−166.5	(11.9%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[c] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

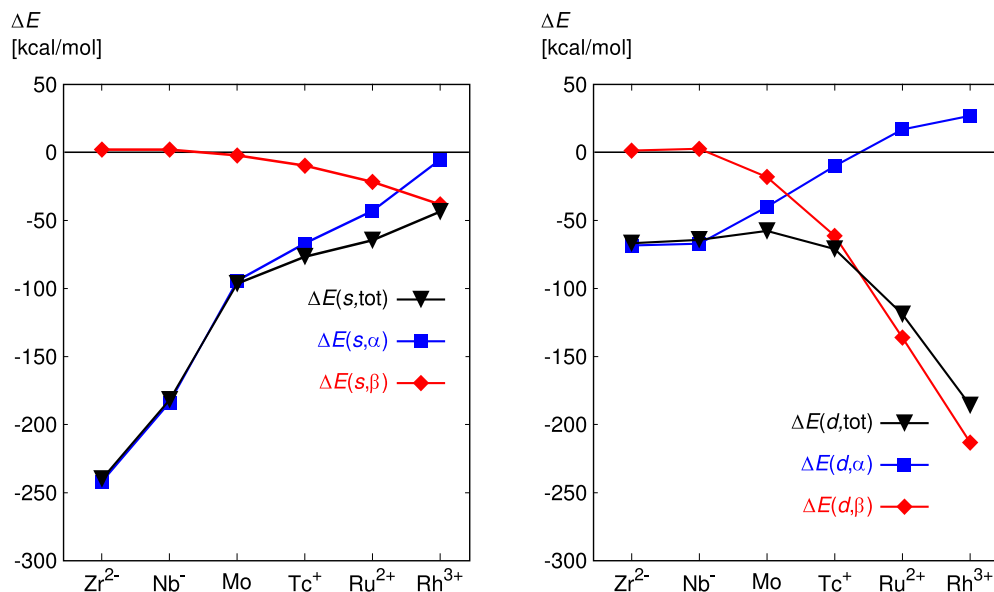


Abbildung 5.18: Grafische Darstellung der α - und β -Elektronenanteile nach der EDA-NOCV (Tabelle 5.12) an den s - (links) und d -artigen Bindungen (rechts) der Wechselwirkung $M^q + (ZnH)_{12}$ für die an der Abszisse angegebenen M^q .

bevorzugt gegenüber einer Donierung zu Anionen. Entsprechend folgt der beobachtete Trend von $\Delta E(t_{1u})$.

In $\Delta E(a_g)$ und $\Delta E(h_g)$ sind Elektronenpaarungen beschrieben, also die gleichzeitige Donierung und Rückdonierung einzelner Elektronen mit unterschiedlichen Spins in einfach besetzte Orbitale des anderen Fragments. Zum Verständnis der beobachteten Verläufe dieser Wechselwirkungen ist daher eine getrennte Betrachtung von α - und β -Elektronendichte nötig, die in der EDA-NOCV implementiert ist. Die EDA-NOCV-Analyse wurde für alle $[M(ZnH)_{12}]^q$ durchgeführt. Zuordnungen der Deformationsdichten zu den s -, p - oder d -artigen Orbitalbeiträgen wurden nach der in Abschnitt 5.1.1.2 am Beispiel der neutralen $[M(EH)_{12}]$ beschriebenen Vorgehensweise durchgeführt. In den Fragmenten haben in allen Fällen die Zentralatome M^q die ungepaarten α -Elektronen und die $(EH)_{12}$ die ungepaarten β -Elektronen. Beiträge aus der α -Dichte entsprechen demnach bei s - und d -artigen Orbitalwechselwirkungen der Elektronendonierung aus einfach besetzten Orbitalen am Zentralatom in das $(EH)_{12}$ -Fragment und Beiträge aus der β -Dichte der entsprechenden Elektronendonierung in einfach besetzte s - oder d -AOs an den Zentralatomen. In Tabelle 5.12 finden sich die Ergebnisse der EDA-NOCV der Zinkverbindungen der zweiten Übergangsmetallperiode. Resultate aller Verbindungen finden sich in den Tabellen A.21 bis A.25 im Anhang.

Sowohl für s - als auch für d -artige Wechselwirkungen ist der Beitrag der α -Elektronen

an ΔE_{orb} für die negativ geladenen Verbindungen stark stabilisierend und in den positiv geladenen Verbindungen kaum stabilisierend oder im Falle der d -artigen Wechselwirkungen sogar destabilisierend. Für Beiträge der β -Elektronen findet sich der umgekehrte Trend (siehe Abbildung 5.18). Dies ist wieder in Übereinstimmung mit der Donor- und Akzeptorfähigkeit der Zentralatome: Die kationischen Verbindungen sind gute Elektronenakzeptoren und schlechte Donoren. Die Donierung aus den Zentralatomen wird durch die α -Dichte beschrieben, welche entsprechend für die Kationen große Beiträge liefert. Die Donierung in die Zentralatome wird durch die β -Dichte beschrieben, die entsprechend bei den kationischen Verbindungen große Beiträge liefert. Für die Anionen gelten sämtliche Überlegungen entsprechend umgekehrt. Donierung aus den negativ geladenen Zentralatomen ist bevorzugt. Daher liefert die α -Elektronendichte große stabilisierende Beiträge. Die ungünstige Rückdonierung wird durch die β -Dichte beschrieben, deren Beiträge bei den Anionen demzufolge wenig stabilisierend sind.

Ein interessanter Zusammenhang findet sich zwischen den AIM-Analysen und dem Anteil der Donierung in die leeren p -AOs an den Zentralatomen nach der EDA: Die Orbitale in denen diese Donierung beschrieben ist, sind die höchsten besetzten dreifach entarteten t_{1u} -MOs. Diesen MOs wurde im Fall der neutralen Fragmente die hauptsächlich E–E-Wechselwirkungen zugeschrieben (Abschnitt 1.2). Eine starke Donierung in die leeren p -AOs der Zentralatome entfernt demnach Elektronendichte aus jenen Fragmentorbitalen, die die direkten E–E-Bindungen hauptsächlich beschreiben. Es wurde gezeigt, dass die Ausbildung von tangentialen Bindungspfaden nicht nur mit den E–E-Kernabständen zusammenhängt, weil im Fall der negativ geladenen ikosaedrischen Verbindungen der Gruppen zum Teil tangentiale Bindungspfade gefunden werden, obwohl die E–E-Abstände dort größer sind als in neutralen oder positiv geladenen Verbindungen (Abbildungen 5.15 bis 5.17). Die negativ geladenen Verbindungen sind nun genau jene, in denen die Orbitalbeiträge der Donierung in die leeren p -AOs des Zentralatoms am geringsten sind. Nach den NOCV-Eigenwerten der entsprechenden Deformationsdichten ist dort auch die Ladungsverschiebung dieser Donierung am geringsten. Es wird also bei den negativ geladenen Zentralatomen am wenigsten Elektronendichte aus den Fragmentorbitalen abgezogen, die die direkten E–E-Bindungen beschreiben. Darum werden dort die Bindungspfade gefunden, obwohl die E–E-Abstände lang sind verglichen mit anderen Verbindungen in denen keine tangentialen Bindungspfade vorliegen.

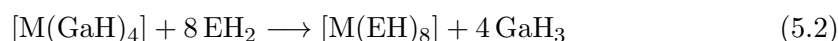
5.1.3 Verbindungen $[M(ER)_8]$ mit der Koordinationszahl 8

Zu den Molekülen $[M(EH)_8]$ ($M = \text{Ni, Pd, Pt}$; $E = \text{Zn, Cd, Hg}$) wurden bereits im Vorfeld dieser Arbeit Studien durchgeführt [34], deren Ergebnisse im Abschnitt 1.3 in der Einleitung zusammengefasst sind. Die allgemein gute Übereinstimmung der mit BP86/TZVPP berechneten Kernabstände mit jenen in der Molekülstruktur im Kristall wurde bereits dort diskutiert, ebenso wie die Trends in den Bindungslängen in Abhängigkeit der Atome M und E . Wie auch im Fall der ikosaedrischen Moleküle $[M(EH)_{12}]$ nehmen die $M-E$ - und die $E-E$ -Abstände mit steigender Ordnungszahl von M und E zu. Da der Vergleich verschiedener Dichtefunktionale bei $[\text{Mo}(\text{ZnCp}^*)_3(\text{ZnMe})_9]$ gezeigt hat, dass BP86 eines der Funktionalen mit der besten Übereinstimmung von Theorie und Experiment ist und auch im Falle der bekannten $[M(\text{ECp}^*)_4(\text{EMe})_4]$ nur geringe Abweichungen vom Experiment erhalten werden, wurde auf einen Test anderer Dichtefunktionale bezüglich der Geometrieberechnung verzichtet.

Als Ergänzung zur Diplomarbeit werden berechnete Reaktionsenergien, wie im Kapitel 5.1.1 in Anlehnung an die Synthese, mit verschiedenen Funktionalen präsentiert um eine Aussage über den möglichen Zugang noch nicht dargestellter Verbindungen zu treffen. Die Bindungsanalysen werden durch die EDA-NOCV ergänzt, die einen etwas erweiterten Einblick in die Bindungssituation erlaubt. Für den Vergleich mit den anderen untersuchten Molekülen werden auch die Wiberg-Bindungsindizes präsentiert.

5.1.3.1 Energien

In Anlehnung an die Synthese von $[M(\text{ECp}^*)_4(\text{EMe})_4]$ (Schema 1.1) aus $[M(\text{GaCp})_4]$ und EMe_2 wurden Reaktionsenergien der Modellreaktionen (5.2) berechnet.



Wie im Fall der $[M(\text{EH})_{12}]$ zeigt sich eine starke Streuung der berechneten Energien für die verschiedenen Dichtefunktionale. SVWN sagt die günstigsten (-137.4 kcal/mol für $[\text{Pd}(\text{ZnH})_8]$) und B3LYP die ungünstigsten (-76.0 kcal/mol für $[\text{Pd}(\text{ZnH})_8]$) Reaktionsenergien für die Darstellung der hochkoordinierten Moleküle voraus. Dieser Befund ergab sich auch beim Vergleich der Reaktionsenergien der Darstellung von $[M(\text{EH})_{12}]$ (Abschnitt 5.1.1.1). Aussagen über die relative Stabilität der Verbindungen sind dennoch möglich, weil die mit den verschiedenen Dichtefunktionalen vorhergesagten Trends weitgehend identisch sind. Alle berechneten Reaktionsenergien sind mit allen verwendeten Dichtefunktionalen negativ, d.h. die Reaktionen von $[M(\text{GaH})_4]$ zu $[M(\text{EH})_8]$ sind alle exoenergetisch. Für jeweils das gleiche Atom E sind die Reaktionen der Platinver-

Tabelle 5.13: Energien der Reaktionen $[M(\text{GaH})_4] + 8 \text{EH}_2 \longrightarrow [M(\text{EH})_8] + 4 \text{GaH}_3$ mit (ΔE_o) und ohne (ΔE_e) Nullpunktschwingungskorrekturen (ZPE) in kcal/mol. Einzelpunktrechnungen auf BP86/TZVPP-Minimumstrukturen. ZPE wurden den Frequenzrechnungen mit BP86/TZVPP entnommen.

	BP86/ TZVPP		B3LYP/ TZVPP	PBE/ TZVPP	PBE0/ TZVPP	SVWN/ TZVPP	TPSS/ TZVPP	TPSSH/ TZVPP
	ΔE_e	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o
$[\text{Ni}(\text{ZnH})_8]$	-90.0	-84.9	-68.7	-96.3	-102.3	-136.7	-103.9	-104.8
$[\text{Ni}(\text{CdH})_8]$	-84.3	-76.9	-65.5	-87.1	-95.8	-123.7	-99.2	-100.9
$[\text{Ni}(\text{HgH})_8]$	-35.3	-32.5	-20.9	-41.7	-47.7	-83.7	-57.9	-58.3
$[\text{Pd}(\text{ZnH})_8]$	-94.2	-88.3	-76.0	-99.5	-109.8	-137.4	-106.5	-109.3
$[\text{Pd}(\text{CdH})_8]$	-94.9	-86.8	-78.3	-96.9	-108.6	-131.6	-109.2	-112.2
$[\text{Pd}(\text{HgH})_8]$	-41.7	-38.1	-29.1	-47.0	-55.0	-86.1	-62.8	-64.1
$[\text{Pt}(\text{ZnH})_8]$	-101.3	-95.5	-84.9	-106.2	-117.9	-144.5	-112.4	-115.8
$[\text{Pt}(\text{CdH})_8]$	-95.0	-86.9	-79.2	-96.4	-109.0	-131.6	-108.2	-111.5
$[\text{Pt}(\text{HgH})_8]$	-41.7	-37.7	-30.0	-46.5	-56.0	-85.9	-61.7	-63.6

bindungen am günstigsten (d.h. am stärksten exoenergetisch) und die Reaktionen der Nickelverbindungen am ungünstigsten. Die Varianz ist hier deutlich kleiner als bei den $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$: Während mit BP86/TZVPP die Reaktion zu $[\text{Cr}(\text{ZnH})_{12}]$ um 23.4 kcal/mol ungünstiger ist als jene zu $[\text{W}(\text{ZnH})_{12}]$, beträgt der Unterschied zwischen den Reaktionen zu $[\text{Ni}(\text{ZnH})_8]$ und zu $[\text{Pt}(\text{ZnH})_8]$ nur 10.6 kcal/mol. Ein Grund könnte sein, dass wegen der geringeren Anzahl an Liganden deren Abstand größer ist und somit die Größe des Zentralatoms eine geringere Rolle auf die E–E-Abstoßung hat. Die Darstellung der Zn- und Cd-Verbindungen bei gleichem M weisen sehr ähnliche Reaktionsenergien auf, während die Quecksilberverbindungen am wenigsten exoenergetisch sind.

Unsere Kooperationspartner haben die Synthesen der Quecksilberverbindungen nicht versucht [56], die Rechnungen deuten aber auch für die achtfach koordinierten Verbindungen darauf hin, dass diese Synthesen aus energetischer Sicht die schwierigsten wären.

5.1.3.2 Bindungsanalysen

In meiner Diplomarbeit habe ich gezeigt, dass im Falle der $[\text{M}(\text{EH})_8]$ in keiner der untersuchten Verbindungen E–E-Bindungspfade mit der AIM-Analyse gefunden werden.

Wiberg-Bindungsindizes (WBI, Tabelle 5.14) sind ähnlich jenen in $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$: Die radialen Bindungsindizes sind deutlich größer (~ 0.5) als die tangentialen (~ 0.1). Die in $[\text{M}(\text{EH})_8]$ berechneten Bindungsindizes zeigen eine Korrelation mit dem E–E-Abstand. Kleinere WBI werden für die längeren E–E'-Bindungen gefunden, etwas größere für die etwas kürzeren E–E-Bindungen (siehe Abbildung 1.9 in der Einleitung für die Kenn-

Tabelle 5.14: Wiberg-Bindungsindizes (WBI) der M-E- und E-E-Bindungen in den Verbindungen $[M(EH)_8]$ auf BP86/TZVPP.

	M-E	E-E	E-E'
$[Ni(ZnH)_8]$	0.46	0.10	0.08
$[Ni(CdH)_8]$	0.47	0.12	0.09
$[Ni(HgH)_8]$	0.44	0.12	0.09
$[Pd(ZnH)_8]$	0.50	0.10	0.07
$[Pd(CdH)_8]$	0.51	0.11	0.07
$[Pd(HgH)_8]$	0.48	0.11	0.07
$[Pt(ZnH)_8]$	0.50	0.08	0.05
$[Pt(CdH)_8]$	0.50	0.09	0.06
$[Pt(HgH)_8]$	0.48	0.09	0.06

zeichnung der E- und E'-Positionen). Größere Zentralatome führen neben der Verlängerung des Kernabstands ebenfalls zu einer Verringerung der berechneten tangentialen WBI.

Die Energiedekompositionsanalysen (EDA) der Wechselwirkung $M + (EH)_8$ aus der Diplomarbeit zeigten V-förmige Trends $Pt > Ni > Pd$ von ΔE_{int} für gleiche Ligandenatome E. ΔE_{Pauli} und ΔE_{elstat} steigen beide in der Reihe $Pt > Pd > Ni$ monoton an. Grund sind die diffuseren Elektronendichten der schwereren Zentralatome Pd und Pt, die zu einer stärkeren Überlappung der Elektronendichten beider Fragmente miteinander und mit den Kernen des $(EH)_8$ -Fragments führen. Diese stärkere Überlappung führt zu einem Anstieg der Pauli-Repulsion und der elektrostatischen Anziehung. ΔE_{orb} korreliert mit ΔE_{int} (Abbildung 5.20; siehe Tabelle A.2 im Anhang für die Ergebnisse der EDA; die Werte für ΔE_{int} , ΔE_{Pauli} , ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} finden sich auch in den Tabellen 5.15 bis 5.17). Die relativen Anteile von ΔE_{orb} an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen ist deutlich kleiner (22-32%) als bei den ikosaedrischen Verbindungen.

In den EDA in D_{4d} -Symmetrie konnte nicht zwischen den Orbitalbeiträgen mit s - und d_{z^2} -AO-Beteiligung des Zentralatoms unterschieden werden, da beide zur irreduziblen Darstellung a_1 gehören. Das Zentralatom wurde in den EDA im $s^0 d^{10}$ -Singulett-Zustand berechnet. Daher entsprechen s -Beiträge einer Donierung von Elektronendichte zum Zentralatom und d_{z^2} -Beiträge einer Rückdonierung aus dem Zentralatom in das $(EH)_8$ -Fragment. Durch einen Vergleich der a_1 -Beiträge an den Orbitalenergien mit den e_2 - und e_3 -Beiträgen wurde abgeschätzt, dass s -artige Wechselwirkungen in den Ni- und Pd-Verbindungen nur sehr klein sind. Grundlage war die Annahme, dass alle Wechselwirkungen mit d -AOs der Zentralatome etwa gleiche Energiegewinne liefern sollten. Die

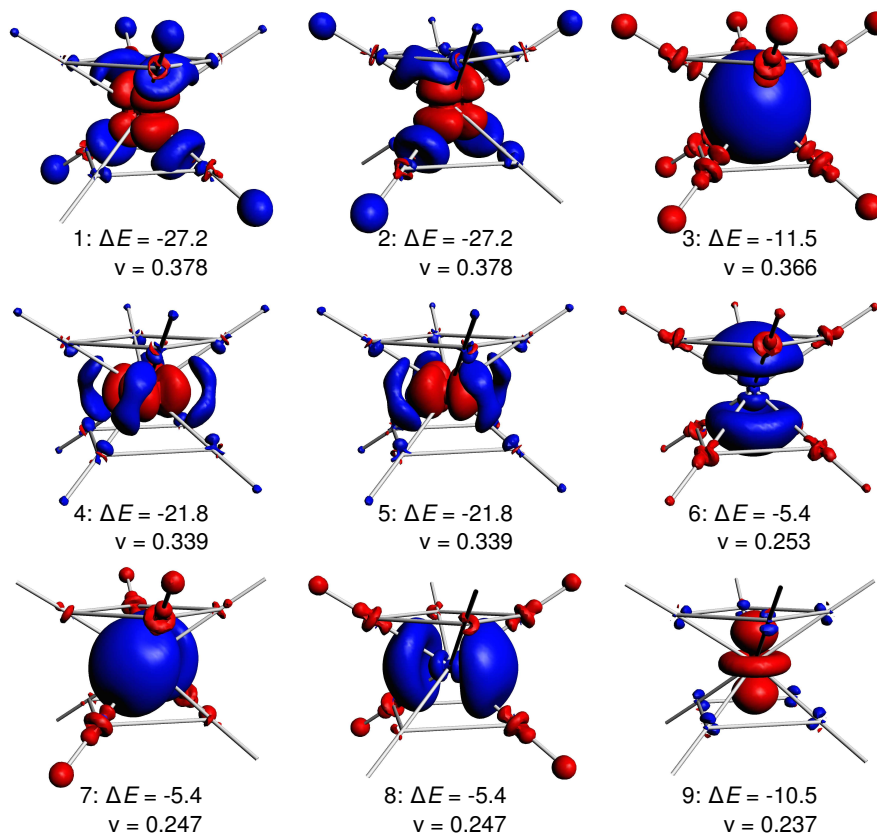


Abbildung 5.19: NOCV-Deformationsdichten von $[\text{Pd}(\text{ZnH})_8]$. Fragmente Pd ($s^0 d^{10}$) + $(\text{ZnH})_{10}$ in Singulett-Zuständen. Während der Bindungsbildung wird Elektronendichte aus den roten in die blauen Bereiche verschoben. Energien ΔE in kcal/mol, NOCV-Eigenwerte v in e.

Ergebnisse der EDA-NOCV aller $[\text{M}(\text{EH})_8]$ zeigen, dass diese Deutung korrigiert werden muss.

Mit der Dekomposition von ΔE_{orb} in Beiträge der NOCV-Deformationsdichten ρ_{def} kann zwischen den d_{z^2} - und den s -artigen Wechselwirkungen unterschieden werden. In Abbildung 5.19 sind die wichtigen ρ_{def} von $[\text{Pd}(\text{ZnH})_8]$ dargestellt. Da die Fragmente in Singulett-Zuständen berechnet wurden, ist eine getrennte Behandlung von α - und β -Elektronendichte nicht nötig. Die größten Energiebeiträge zu ΔE_{orb} liefern die Deformationsdichten $\rho_{\text{def}}(1)$ und $\rho_{\text{def}}(2)$ mit jeweils -27.2 kcal/mol. Sie entsprechen Donierungen aus den d_{xz} - und d_{yz} -AOs von Palladium, die in der irreduziblen Darstellung e_3 enthalten sind. Die Summe beider Beiträge (-54.4 kcal/mol) ist in guter Übereinstimmung mit den -54.1 kcal/mol für $\Delta E(e_3)$ aus der klassischen EDA (Tabelle A.2 im Anhang). Die $\rho_{\text{def}}(4)$ und $\rho_{\text{def}}(5)$ entsprechen Donierungen aus den d_{xy} - und $d_{x^2-y^2}$ -AOs des Palladiums. Sie addieren sich zu -43.6 kcal/mol, was genau mit dem

Tabelle 5.15: Ergebnisse der EDA-NOCV der Verbindungen $M(\text{ZnH})_8$ auf BP86/TZ2P+-Niveau in D_{4d} -Symmetrie. Die Fragmente wurden in den Zuständen $M(\text{ns}^0 (n-1)d^{10})$ und $(\text{ZnH})_8 (^1A_1)$. Energien in kcal/mol.

	Ni + (ZnH) ₈	Pd + (ZnH) ₈	Pt + (ZnH) ₈
ΔE_{int}	−246.3	−201.2	−279.0
ΔE_{Pauli}	208.1	402.4	486.0
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	−310.8 (68.4%)	−467.7 (77.5%)	−583.4 (76.3%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	−143.6 (31.6%)	−135.8 (22.5%)	−181.6 (23.7%)
$\Delta E(1)^{[b]}$	−28.6 (d_{xz} ; 0.408)	−27.2 (d_{xz} ; 0.378)	−30.4 (s ; 0.547)
$\Delta E(2)^{[b]}$	−28.6 (d_{yz} ; 0.408)	−27.2 (d_{yz} ; 0.378)	−31.3 (d_{xz} ; 0.428)
$\Delta E(3)^{[b]}$	−12.1 (s ; 0.408)	−11.5 (s ; 0.366)	−31.3 (d_{yz} ; 0.428)
$\Delta E(4)^{[b]}$	−23.8 ($d_{x^2-y^2}$; 0.383)	−21.8 ($d_{x^2-y^2}$; 0.339)	−25.7 ($d_{x^2-y^2}$; 0.398)
$\Delta E(5)^{[b]}$	−23.8 (d_{xy} ; 0.383)	−21.8 (d_{xy} ; 0.339)	−25.7 (d_{xy} ; 0.398)
$\Delta E(6)^{[b]}$	−11.8 (d_{z^2} ; 0.290)	−5.4 (p_z ; 0.253)	−14.6 (d_{z^2} ; 0.311)
$\Delta E(7)^{[b]}$	−6.2 (p_z ; 0.283)	−5.4 (p_y ; 0.247)	−7.9 (p_z ; 0.286)
$\Delta E(8)^{[b]}$	−6.3 (p_y ; 0.279)	−5.4 (p_x ; 0.247)	−7.8 (p_y ; 0.280)
$\Delta E(9)^{[b]}$	−6.3 (p_x ; 0.279)	−10.5 (d_{z^2} ; 0.237)	−7.8 (p_x ; 0.280)
$\sum \Delta E(s)^{[c]}$	−12.1 (8.4%)	−11.5 (8.5%)	−30.4 (16.7%)
$\sum \Delta E(p)^{[c]}$	−18.8 (13.1%)	−16.2 (11.9%)	−23.5 (12.9%)
$\sum \Delta E(d)^{[c]}$	−116.6 (81.2%)	−108.5 (79.9%)	−128.6 (12.9%)
Rest ^[c]	+3.9 (−2.7%)	+0.4 (> −0.1%)	+0.9 (> −0.1%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[c] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

entsprechenden Wert für $\Delta E(e_2)$ aus der klassischen EDA übereinstimmt. In $\rho_{\text{def}}(3)$ ist die Donierung in das leere s -AO von Palladium beschrieben und in $\rho_{\text{def}}(9)$ die Rückdonierung aus dem d_{z^2} -AO. Diese Beiträge fallen in die irreduzible Darstellung a_1 . Die Donierung in das s -AO liefert −11.5 kcal/mol Energiegewinn und die Rückdonierung −10.5 kcal/mol, in Summe in guter Übereinstimmung mit den gefundenen $\Delta E(a_1)$ aus der EDA. Es zeigt sich, dass im Fall von $[\text{Pd}(\text{ZnH})_8]$ beide Beiträge etwa gleich groß sind und die Rückdonierung aus dem d_{z^2} -AO deutlich kleinere Orbitalstabilisierungen liefert als die Rückdonierungen aus den anderen d -AOs. Die EDA-NOCV liefert hier wertvolle Zusatzinformationen, die aus der klassischen EDA nicht zu erhalten sind.

Ein Grund für den kleinen Beitrag der d_{z^2} -artigen Orbitalwechselwirkungen könnte sein, dass die Lappen des d_{z^2} -AO nicht in Richtung der Liganden zeigen. Die d_{xz} - und d_{yz} -AOs zeigen direkt auf E-Atome des $(\text{EH})_8$ -Fragments. Die entsprechenden Orbital-

Tabelle 5.16: Ergebnisse der EDA-NOCV der Verbindungen $M(\text{CdH})_8$ auf BP86/TZ2P+-Niveau in D_{4d} -Symmetrie. Die Fragmente wurden in den Zuständen $M(\text{ns}^0 (n-1)d^{10})$ und $(\text{CdH})_8 (^1A_1)$. Energien in kcal/mol.

	Ni + (CdH) ₈	Pd + (CdH) ₈	Pt + (CdH) ₈
ΔE_{int}	-218.2	-179.7	-249.1
ΔE_{Pauli}	273.5	344.1	413.1
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-355.1 (72.2%)	-404.7 (77.3%)	-498.5 (75.3%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-136.7 (27.8%)	-119.2 (22.8%)	-163.8 (24.7%)
$\Delta E(1)^{[b]}$	-25.4 (d_{xz} ; 0.404)	-22.7 (d_{xz} ; 0.384)	-32.4 (s ; 0.570)
$\Delta E(2)^{[b]}$	-25.4 (d_{yz} ; 0.404)	-22.7 (d_{yz} ; 0.384)	-26.5 (d_{xz} ; 0.437)
$\Delta E(3)^{[b]}$	-21.6 ($d_{x^2-y^2}$; 0.386)	-12.7 (s ; 0.374)	-26.5 (d_{yz} ; 0.437)
$\Delta E(4)^{[b]}$	-21.6 (d_{xy} ; 0.386)	-17.5 ($d_{x^2-y^2}$; 0.336)	-20.8 ($d_{x^2-y^2}$; 0.394)
$\Delta E(5)^{[b]}$	-12.3 (s ; 0.385)	-17.5 (d_{xy} ; 0.336)	-20.8 (d_{xy} ; 0.394)
$\Delta E(6)^{[b]}$	-10.1 (d_{z^2} ; 0.283)	-5.5 (p_z ; 0.239)	-10.6 (d_{z^2} ; 0.288)
$\Delta E(7)^{[b]}$	-6.6 (p_z ; 0.271)	-5.3 (p_y ; 0.232)	-7.7 (p_z ; 0.271)
$\Delta E(8)^{[b]}$	-6.5 (p_y ; 0.264)	-5.3 (p_x ; 0.232)	-7.5 (p_y ; 0.263)
$\Delta E(9)^{[b]}$	-6.5 (p_x ; 0.264)	-7.7 (d_{z^2} ; 0.220)	-7.5 (p_x ; 0.263)
$\sum \Delta E(s)^{[c]}$	-12.3 (9.0%)	-12.7 (10.7%)	-32.4 (19.8%)
$\sum \Delta E(p)^{[c]}$	-19.6 (14.3%)	-16.1 (13.5%)	-22.7 (13.9%)
$\sum \Delta E(d)^{[c]}$	-104.1 (76.2%)	-88.1 (73.9%)	-105.2 (64.2%)
Rest ^[c]	-0.7 (0.5%)	-2.3 (1.9%)	-3.5 (2.1%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[c] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

wechselwirkungen $[\rho_{\text{def}}(1)$ und $\rho_{\text{def}}(2)]$ sind die größten d -artigen Beiträge. Die d_{xy} - und $d_{x^2-y^2}$ -AOs zeigen zwischen je zwei E-Atome und die entsprechenden Orbitalwechselwirkungen $[\rho_{\text{def}}(4)$ und $\rho_{\text{def}}(5)]$ sind die zweitgrößten d -artigen Beiträge. Das d_{z^2} -AOs zeigt in die Mitte der quadratischen Flächen des trigonalen Antiprismas Flächen des trigonalen Antiprismas.

Identische Zuordnungen der NOCV-Deformationsdichten zu Beiträgen verschiedener AOs wurden für alle $[M(\text{EH})_8]$ durchgeführt und sind in den Tabellen 5.15 bis 5.17 aufgelistet.

Der V-förmige Trend $\text{Pt} > \text{Ni} > \text{Pd}$ der Orbitalwechselwirkungen wird vor allem durch die Beiträge der d -artigen Wechselwirkungen erzeugt und für den Vergleich zwischen Pd und Pt auch von den s -artigen Wechselwirkungen verstärkt (Abbildung 5.20 rechts beispielhaft für die Zn-Verbindungen). Die s -artigen Beiträge sind für $[\text{Ni}(\text{ZnH})_8]$ und

Tabelle 5.17: Ergebnisse der EDA-NOCV der Verbindungen $M(HgH)_8$ auf BP86/TZ2P+-Niveau in D_{4d} -Symmetrie. Die Fragmente wurden in den Zuständen $M(ns^0 (n-1)d^{10})$ und $(HgH)_8 (^1A_1)$. Energien in kcal/mol.

	Ni + (HgH) ₈	Pd + (HgH) ₈	Pt + (HgH) ₈
ΔE_{int}	-226.0	-185.3	-254.1
ΔE_{Pauli}	312.1	368.3	438.9
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-373.7 (69.5%)	-408.9 (73.9%)	-500.0 (72.2%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-164.4 (30.6%)	-144.7 (26.1%)	-193.0 (27.9%)
$\Delta E(1)^{[b]}$	-36.1 (d_{xz} ; 0.484)	-30.8 (d_{xz} ; 0.461)	-32.5 (s ; 0.564)
$\Delta E(2)^{[b]}$	-36.1 (d_{yz} ; 0.484)	-30.8 (d_{yz} ; 0.461)	-35.3 (d_{xz} ; 0.513)
$\Delta E(3)^{[b]}$	-25.0 ($d_{x^2-y^2}$; 0.405)	-13.1 (s ; 0.374)	-35.3 (d_{yz} ; 0.513)
$\Delta E(4)^{[b]}$	-25.0 (d_{xy} ; 0.405)	-20.7 ($d_{x^2-y^2}$; 0.369)	-24.9 ($d_{x^2-y^2}$; 0.431)
$\Delta E(5)^{[b]}$	-12.2 (s ; 0.380)	-20.7 (d_{xy} ; 0.369)	-24.9 (d_{xy} ; 0.431)
$\Delta E(6)^{[b]}$	-6.6 (p_z ; 0.268)	-5.7 (p_z ; 0.240)	-8.0 (p_z ; 0.272)
$\Delta E(7)^{[b]}$	-6.6 (p_y ; 0.262)	-5.6 (p_y ; 0.234)	-7.9 (p_y ; 0.266)
$\Delta E(8)^{[b]}$	-6.6 (p_x ; 0.262)	-5.6 (p_x ; 0.234)	-7.9 (p_x ; 0.266)
$\Delta E(9)^{[b]}$	-6.7 (d_{z^2} ; 0.241)	-6.2 (d_{z^2} ; 0.195)	-9.0 (d_{z^2} ; 0.258)
$\sum \Delta E(s)^{[c]}$	-12.2 (7.4%)	-13.1 (9.1%)	-32.5 (16.8%)
$\sum \Delta E(p)^{[c]}$	-19.8 (12.0%)	-16.9 (11.7%)	-23.8 (12.3%)
$\sum \Delta E(d)^{[c]}$	-128.9 (78.4%)	-109.2 (75.5%)	-129.4 (67.0%)
Rest ^[c]	-3.5 (2.1%)	-5.5 (3.8%)	-7.3 (3.8%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[c] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

$[Pd(ZnH)_8]$ nahezu identisch aber in $[Pt(ZnH)_8]$ deutlich stärker stabilisierend. Der Grund liegt in den relativistischen Effekten, die für Pt das s -Orbital stabilisieren und somit dessen Akzeptorfähigkeit verbessern. Die gesamten d -artigen Beiträge lassen sich ebenfalls mit den relativistischen Effekten erklären. Die d -AOs sind Donororbitale. Einerseits sind sie in Ni besser zur Überlappung mit Ligandenorbitalen geeignet, andererseits werden sie durch die relativistischen Effekte destabilisiert und so in ihrer Donorfähigkeit gestärkt. Der erste Effekt erhöht die d -artigen Orbitalwechselwirkungen in $[Ni(ZnH)_8]$, der zweite jene in $[Pt(ZnH)_8]$. Beim Palladium ist die räumliche Ausdehnung der d -AOs schlecht zur Überlappung mit den Liganden geeignet, andererseits sind die relativistischen Effekte nicht ausgeprägt genug, um dies durch energetische Destabilisierung auszugleichen.

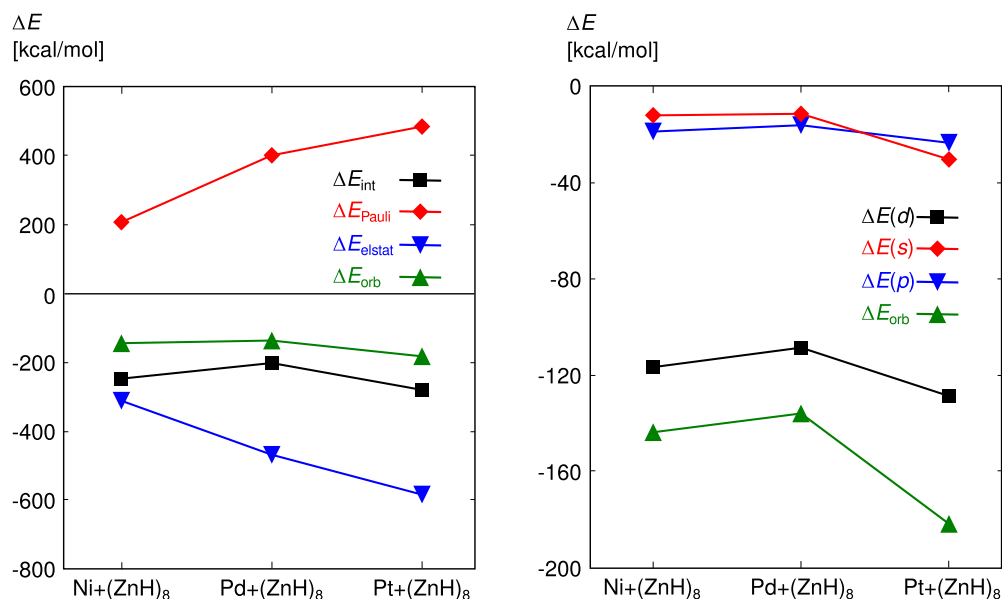


Abbildung 5.20: Grafische Darstellung der Ergebnisse der EDA-NOCV von $[\text{M}(\text{ZnH})_8]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$, Tabelle 5.15). Links: Verlauf von ΔE_{int} , ΔE_{Pauli} , ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} . Rechts: Verlauf von ΔE_{orb} und dessen Dekomposition in s -, p - und d -artige Beiträge.

5.1.4 Fazit: Homoleptische Verbindungen mit den Koordinationszahlen 12 und 8

In den vorangegangenen drei Abschnitten wurde die chemische Bindung in neutralen zwölffach und achtfach koordinierten Verbindungen $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{E} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) und $[\text{M}(\text{EH})_8]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) sowie geladenen zwölffach koordinierten Verbindungen $[\text{M}(\text{EH})_{12}]^q$ intensiv untersucht. Die neutralen Verbindungen sind die Stammverbindungen der zum aktuellen Zeitpunkt höchst- und niedrigst-koordinierten experimentell bekannten Verbindungen $[\text{Mo}(\text{ZnCp}^*)_3(\text{ZnMe})_9]$ und $[\text{M}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnMe})_4]$ ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt}$) der Klasse der zinkreichen Übergangsmetallverbindungen (siehe Abschnitt 1.1 und Literatur [54]).

Die neutralen zwölffach koordinierten Verbindungen lassen sich als die Wechselwirkung eines Zentralatoms im s^1d^5 -Septett-Zustand mit einem $(\text{EH})_{12}$ -Fragment beschreiben. Es werden dann Elektronenpaarbindungen zwischen dem Käfig und den einfach besetzten s - und d -AOs der Zentralatome ausgebildet. Elektronendonierungen in die leeren p -AOs des Zentralatoms stellen Donor-Akzeptor-Anteile dar, diese sind allerdings nur sehr klein.

Die relativen Stabilitäten der Verbindungen mit gleichen Liganden $(\text{EH})_{12}$ und unterschiedlichem Zentralatom M , berechnet nach der Modellreaktion (5.1), korreliert mit der Gesamtwechselwirkung ΔE_{int} aus der EDA. Trends in ΔE_{int} wiederum verlaufen

parallel zur Orbitalwechselwirkung ΔE_{orb} . Die EDA-NOCV erlaubt eine Separation der Orbitalenergie bis auf Beiträge einzelner Elektronen einer Elektronenpaarbindung und es ist erkennbar, dass ΔE_{orb} mit den $\Delta E(d)$ -Stabilisierungen der d -artigen Elektronenpaarbindungen korreliert. Der relative Verlauf von $\Delta E(d)$ korreliert mit den Beiträgen der Stabilisierung jener Elektronen, die in die einfach besetzten d -AOs am Zentralatom doniert werden. Ein Verständnis der relativen Akzeptorfähigkeit der einfach besetzten d -AOs von Cr, Mo und W lässt aufgrund der Korrelation mit ΔE_{int} eine Aussage über die relative Stabilität der Verbindungen zu.

Eine Ausweitung der Studie auf isovalenzelektronische geladene Verbindungen $[\text{M}(\text{EH})_{12}]^q$ zeigt, dass sich die generelle Bindungssituation nicht ändert. Lokale Minimumstrukturen sind immer ikosaedrisch. Berechnete Bindungsordnungen und molekulare Graphen geben ebenfalls ein Bild ähnlich jenem der neutralen Ikosaeder.

Mit dem Bild der Elektronenpaarbindungen zwischen M und $(\text{EH})_{12}$, ergänzt durch Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen in die unbesetzten p -AOs der Zentralatome, lässt sich ein Verständnis der Stabilität der Verbindungen auf der Grundlage von Elektronenzählregeln ableiten: Es liegt eine 18-Valenzelektronenkonfiguration an den Zentralatomen vor. Die Elektronenpaarbindungen ergeben insgesamt nur zwölf Valenzelektronen am Zentralatom, die übrigen sechs sind in den schwachen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen enthalten.

Während Wiberg-Bindungsindizes und molekulare Graphen ein durchaus der Situation in den Molekülen $[\text{M}(\text{EH})_8]$ ähnliches Bild der Bindungsordnungen und Wechselwirkungen zeichnen, ergibt sich bei der Untersuchung der Wechselwirkung der Zentralatome mit einem $(\text{EH})_8$ -Fragment im Lichte der EDA ein anderer Befund. Das Zentralatom liegt im neutralen d^{10} -Zustand vor und die Wechselwirkung mit dem $(\text{EH})_8$ -Fragment wird ausschließlich über Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen beschrieben. Den größten Teil der Orbitalwechselwirkungen machen dabei die Rückdonierungen aus den doppelt besetzten d -AOs der Zentralatome aus. Insgesamt liefern allerdings die elektrostatischen Wechselwirkungen einen deutlich größeren relativen Beitrag zu ΔE_{int} als in den neutralen Ikosaedern.

Während also in den Ikosaedern sechs Elektronenpaarbindungen, unterstützt von drei schwachen Donor-Akzeptor-Bindungen vorliegen, stellen die achtfach koordinierten Verbindungen $[\text{M}(\text{EH})_8]$ aus der Sicht des Zentralatoms reine Donor-Akzeptor-Bindungen dar. Aufgabe in den folgenden Abschnitten, in denen die Bindungssituation in Verbindungen mit Koordinationszahlen 9 bis 11 untersucht wird, ist daher, den Übergang in der Beschreibung der chemischen Bindung von Elektronenpaarbindungen zu Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen nachzuvollziehen.

Für das vollständige Verständnis der chemischen Bindung in den diskutierten Molekülen ist ihre Beschreibung aus der Sicht einzelner Liganden ebenfalls nötig. Zu diesem Zwecke wurden in Abschnitt 5.1.1.2 EDA und EDA-NOCV der Wechselwirkung $M(EH)_{11} + EH$ sowie die elektronische Struktur der EH-Liganden präsentiert. Die Einelektronenliganden EH bilden mit dem $M(EH)_{11}$ -Fragment eine Elektronenpaarbindung mit σ -Symmetrie. Das einfach besetzte Fragmentorbital vom EH-Liganden hat einen Knoten am Atom E und somit p_σ -Anteile dieses Atoms. Das LUMO ist zweifach entartet und hat hauptsächlich Koeffizienten der unbesetzten p_π -AOs von E. Diese Fragmentorbitale sind Akzeptoren von π -Rückdonierung aus dem Metallfragment.

Aus dieser Beschreibung der Bindungssituation des Liganden ergibt sich, dass an den Atomen E 14 Valenzelektronen vorliegen. Diese Situation ist für divalente Verbindungen der Elemente der Gruppe 12 ZnR_2 ($R = \text{Alkyl}$) üblich. An den Ligandenatomen liegt demnach keine Edelgaskonfiguration vor.⁹ Die Wade-Mingos-Regeln beschreiben Situationen, in denen alle Atome eines Clusters eine formale Edelgaskonfiguration anstreben. Dies ist für die Elemente der Gruppe 12 im Periodensystem nicht der Fall. Damit erklärt sich auch, warum die Wade-Mingos-Regeln in den hier untersuchten Verbindungen nicht erfüllt sind.

⁹ 14 Valenzelektronen am Ligandenatom E ergeben sich, wenn sowohl die Bindung des Atoms E zum $M(EH)_{11}$ -Fragment als auch jene zum H-Atom als Elektronenpaarbindungen beschrieben werden. Für Dialkylverbindungen wie $ZnMe_2$ ist eine alternative Elektronenzählweise unter der Vorstellung heterolytischer Bindungsspaltung möglich. In diesem Fall würden die Elektronen der Bindung jeweils den Me-Gruppen zugesprochen und das resultierende Zn-Dikation hätte eine 10-Valenzelektronenkonfiguration ($[Ar]d^{10}s^0p^0$). Auch nach dieser Zählweise liegt keine Edelgaskonfiguration am Zn vor. Würde die Bindung in $[M(EH)_{12}]$ analog beschrieben werden, müsste allerdings von einem formalen Mo^{12-} ausgegangen werden.

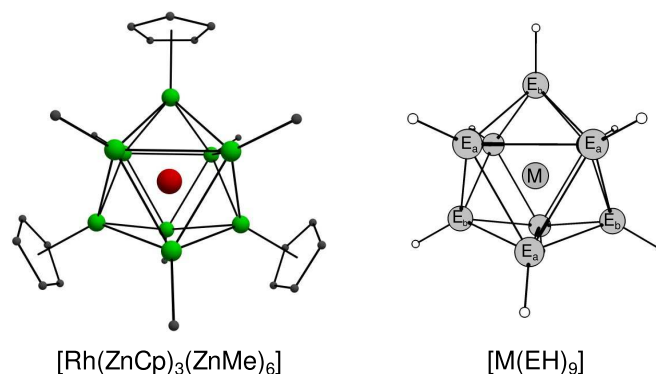


Abbildung 5.21: Minimumstruktur von $[Rh(ZnCp)_3(ZnMe)_6]$ und den D_{3h} -symmetrischen $[M(EH)_9]$. Benennung der Atompositionen zur späteren Referenz.

5.2 Ergebnisteil 2. Homoleptische Verbindungen mit den Koordinationszahlen 9 bis 11

Die Bindungsbeschreibung der ikosaedrischen Verbindungen $[M(EH)_{12}]$ (Abschnitt 5.1.1) zeigte, dass die Wechselwirkungen zwischen dem Zentralatom und den EH-Liganden über Elektronenpaarbindungen beschrieben werden kann. Andererseits können die achtfach koordinierten $[M(EH)_8]$ über Donor-Akzeptor-Bindungen klassisch nach dem Dewar-Chatt-Duncanson-Modell diskutiert werden. In diesem Abschnitt wird untersucht, ob und wie die neun-, zehn- und elffach koordinierten Systeme $[M(EH)_n]$ ($M = Co, Rh, Ir, n = 9$; $M = Fe, Ru, Os, n = 10$; $M = Mn, Tc, Re, n = 11$; $E = Zn, Cd, Hg$) einen Übergang zwischen diesen beiden Extremen der Bindungsbeschreibung zeigen.

5.2.1 Verbindungen $[M(ER)_9]$ mit der Koordinationszahl 9

5.2.1.1 Geometrien und Energien

Unter den möglichen neunfach koordinierten Verbindungen $[M(ER)_9]$ ($M = Co, Rh, Ir$; $E = Zn, Cd, Hg$; $R =$ organische Reste) ist bisher nur die Zinkverbindung $[Rh(ZnCp^*)_3(ZnMe)_6]$ (**RhZn9**) experimentell bekannt. BP86/TZVPP Gasphasenrechnungen von Modellsystemen, in denen Cp^* - durch Cp -Reste ersetzt wurden, geben Rh–Zn- und Zn–Zn-Abstände in guter Übereinstimmung mit der Molekülstruktur im Kristall (Tabelle 5.18).

Minimumstrukturen der Stammverbindungen $[M(EH)_9]$ sind D_{3h} -symmetrisch. Die Koordinationspolyeder sind dreifach überkappte trigonale Prismen (Abbildung 5.21). Mariusz Molon aus der Arbeitsgruppe von Prof. R. A. Fischer hat mit der

Tabelle 5.18: Geometrieparameter der berechneten und der experimentell bekannten Verbindungen mit Koordinationszahl 9 zum Vergleich. Berechnet mit BP86/TZVPP. Kernabstände d in Å. Stammverbindungen besitzen D_{3h} -symmetrische Minimumstrukturen. Siehe Abbildung 5.21 für die Benennung der Positionen E_a und E_b .

	Methode	$d(M-E_a)$	$d(M-E_b)$	$d(E_a-E_a)$	$d(E_a-E_b)$
$[Rh(ZnCp^*)_3(ZnMe)_6]^{[a,b]}$	X-ray	2.439-2.503		2.749-2.990	
$[Rh(ZnCp)_3(ZnMe)_6]^{[b]}$	BP86/TZVPP	2.488-2.508		2.850-2.995	
$[Co(ZnH)_9]$	BP86/TZVPP	2.400	2.433	2.915	2.752
$[Co(CdH)_9]$	BP86/TZVPP	2.621	2.684	3.188	3.022
$[Co(HgH)_9]$	BP86/TZVPP	2.642	2.696	3.219	3.039
$[Rh(ZnH)_9]$	BP86/TZVPP	2.497	2.516	3.044	2.853
$[Rh(CdH)_9]$	BP86/TZVPP	2.701	2.741	3.292	3.098
$[Rh(HgH)_9]$	BP86/TZVPP	2.723	2.756	3.320	3.119
$[Ir(ZnH)_9]$	BP86/TZVPP	2.515	2.530	3.070	2.871
$[Ir(CdH)_9]$	BP86/TZVPP	2.717	2.747	3.134	3.110
$[Ir(HgH)_9]$	BP86/TZVPP	2.739	2.763	3.343	3.131

Continuous Symmetry Measures Methode [164–166] festgestellt, dass das $RhZn_9$ -Koordinationspolyeder in **RhZn9** besser als einfach überkapptes quadratisches Antiprisma beschrieben wird [167]. Allerdings stellt dieses nur eine geringe Verzerrung des dreifach überkappten Prismas dar.

Auch die Kernabstände der mit BP86/TZVPP gefundenen Minimumstrukturen der Modellverbindung $[Rh(ZnH)_9]$ sind in guter Übereinstimmung mit experimentellen und berechneten Werten des synthetisierten Vorbilds. Höhere Ordnungszahlen von M und E in $[M(EH)_9]$ erhöhen, wie erwartet und wie auch bei $[M(EH)_{12}]$ und $[M(EH)_8]$ festgestellt, die Kernabstände. Die $M-E_a$ -Abstände zu den sechs äquivalenten E -Atomen, die das trigonale Prisma aufspannen (siehe Abbildung 5.21), sind in allen Fällen etwas kleiner als die $M-E_b$ -Abstände zu den drei äquivalenten E -Atomen, die die Überkappung darstellen. E_a-E_a -Abstände sind immer größer als E_a-E_b -Abstände. Die $M-E$ -Abstände sind größer als die entsprechenden $M-E$ -Abstände in $[M(EH)_8]$ für M jeweils in der gleichen Periode (z.B. $d[Rh-Zn] = 2.497$ und 2.516 Å; $d[Pd-Zn] = 2.482$ Å). $E-E$ -Abstände sind in einem entsprechenden Vergleich bei den $[M(EH)_9]$ kleiner (z.B. $d[Zn-Zn] = 2.853$ und 3.044 Å in $[Rh(ZnH)_9]$; 2.936 und 3.148 Å in $[Pd(ZnH)_8]$). Im Vergleich zu den neutralen Ikosaederverbindungen der selben Periode von M und E sind die $M-E$ -Abstände in $[M(EH)_9]$ kleiner, allerdings die $E-E$ -Abstände größer (z.B. $d[Zn-Zn] = 2.822$ Å in $[Mo(ZnH)_{12}]$).

Zur Abschätzung der Stabilität der Verbindungen wurden die Energien der Reaktion

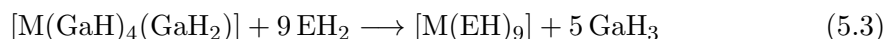


Tabelle 5.19: Energien der Reaktionen $[M(GaH)_4(GaH_2)] + 9 EH_2 \rightarrow [M(EH)_9] + 5 GaH_3$ mit (ΔE_o) und ohne (ΔE_e) Nullpunktschwingungskorrekturen (ZPE) in kcal/mol. Einzelpunktrechnungen auf BP86/TZVPP-Minimumstrukturen. ZPE wurden den Frequenzrechnungen mit BP86/TZVPP entnommen.

	BP86/ TZVPP		B3LYP/ TZVPP		PBE/ TZVPP		PBE0/ TZVPP		SVWN/ TZVPP		TPSS/ TZVPP		TPSSH/ TZVPP	
	ΔE_e	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o
$[Co(ZnH)_9]$	-77.2	-72.5	-54.2	-83.6	-83.7	-123.1	-92.3	-90.5						
$[Co(CdH)_9]$	-60.2	-53.2	-39.7	-62.5	-64.8	-97.6	-76.0	-74.9						
$[Co(HgH)_9]$	-4.1	-2.3	+11.4	-10.5	-10.8	-53.0	-28.8	-26.6						
$[Rh(ZnH)_9]$	-86.0	-80.9	-68.5	-91.8	-98.9	-128.2	-100.3	-101.5						
$[Rh(CdH)_9]$	-75.3	-67.8	-59.3	-77.1	-85.4	-110.7	-91.4	-92.7						
$[Rh(HgH)_9]$	-15.8	-13.1	-4.3	-21.2	-26.7	-61.5	-39.9	-39.8						
$[Ir(ZnH)_9]$	-91.8	-86.5	-75.0	-97.2	-105.5	-134.4	-105.0	-106.7						
$[Ir(CdH)_9]$	-75.0	-67.2	-58.9	-76.1	-85.6	-111.3	-90.2	-91.9						
$[Ir(HgH)_9]$	-16.0	-12.8	-4.6	-20.9	-28.0	-62.4	-39.2	-39.8						

berechnet. Es kamen dabei wieder die sieben bereits in den vorherigen Abschnitten diskutierten Dichtefunktionale zum Einsatz. Die Resultate zeigen wieder eine starke Abhängigkeit vom Funktional. Bezüglich der Trends in den Reaktionsenergien für den Vergleich der verschiedenen Zentralatome M oder der Liganden EH liefern die Funktionale aber alle die gleichen Aussagen (Tabelle 5.19).

Wie bereits für $[M(EH)_{12}]$ und $[M(EH)_8]$ gezeigt, sind die Darstellungen der Quecksilberverbindung nach Reaktion (5.3) aus energetischer Sicht am ungünstigsten und die der Zinkverbindungen am günstigsten. Während die Synthese der Cobaltverbindungen aus energetischer Sicht ungünstiger ist als die Synthese von Rh- und Ir-Verbindungen mit gleichen Ligandenatomen, ist der Unterschied zwischen letzteren klein. Dies gilt insbesondere beim Vergleich der Cd- (z.B. -67.8 kcal/mol für $[Rh(CdH)_9]$ und -67.2 kcal/mol für $[Ir(CdH)_9]$ mit BP86/TZVPP) und der Hg-Verbindungen. Im Wissen, dass $[Rh(ZnCp^*)_3(ZnMe)_6]$ bekannt ist, deuten die berechneten Reaktionsenergien darauf hin, dass analoge Synthesen von $[Ir(ZnCp^*)_3(ZnMe)_6]$ möglich sein sollten. Für die Synthese der entsprechenden Cd-Verbindungen wird eine schlechtere Energetik vorhergesagt.

5.2.1.2 Bindungsanalysen

In der Punktgruppe D_{3h} sind p - und d -AOs von Zentralatomen in der irreduziblen Darstellung e' ($p_x, p_y, d_{xy}, d_{x^2-y^2}$). Die s - und d_{z^2} -AOs haben a'_1 -Symmetrie. Die p_z -AOs sind in der a''_2 - und die d_{xz} - und d_{yz} -AOs in der e'' -irreduziblen Darstellung. Dass in einige irreduzible Darstellungen AOs mit unterschiedlicher Nebenquantenzahl fallen, hat

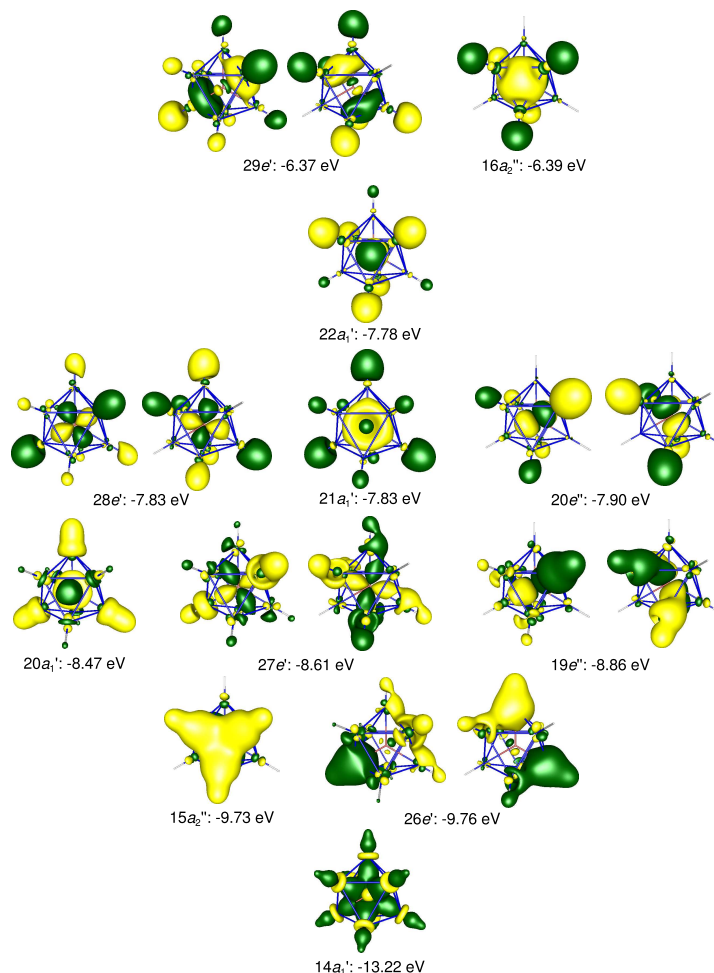


Abbildung 5.22: Valenzorbitale von $[\text{Rh}(\text{ZnH})_9]$ mit Koeffizienten am Rh-Atom. Isoflächen bei 0.033 a.u.

Folgen für das Aussehen der MOs und die Interpretierbarkeit der EDA. In Abbildung 5.22 sind die Valenz-MOs von $[\text{Rh}(\text{ZnH})_9]$ grafisch dargestellt, die Koeffizienten von s -, p - oder d -AOs des Rhodiumatoms haben. Nicht gezeigt wird die große Anzahl jener Orbitale, die einzig aus Linearkombinationen der Zn_d -AOs bestehen.

Wie auch in $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ (Abschnitt 1.2) lassen sich die Molekülorbitale in Sätze einteilen, die hauptsächlich Wechselwirkungen mit p -AOs, mit d -AOs oder mit dem s -AO des Zentralatoms beschreiben. Anders als in $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$ bestehen diese Sätze allerdings nicht aus untereinander entarteten MOs und je nach irreduzibler Darstellung kann eine Polarisierung mit AOs anderer Nebenquantenzahlen vorliegen.

Die drei höchsten besetzten MOs ($29e'$ und $16a_2''$) bilden einen Satz von drei energetisch nahezu entarteten MOs, die Zn–H- und Zn–Zn-Bindungen sowie Wechselwir-

Tabelle 5.20: Wiberg-Bindungsindizes (WBI) der M-E- und E-E-Bindungen in den Verbindungen $[M(EH)_9]$ auf BP86/TZVPP.

	M-E _a	M-E _b	E _a -E _a	E _a -E _b
$[Co(ZnH)_9]$	0.42	0.45	0.08	0.11
$[Co(CdH)_9]$	0.45	0.46	0.09	0.12
$[Co(HgH)_9]$	0.43	0.44	0.09	0.13
$[Rh(ZnH)_9]$	0.47	0.50	0.08	0.11
$[Rh(CdH)_9]$	0.49	0.51	0.08	0.12
$[Rh(HgH)_9]$	0.46	0.48	0.08	0.12
$[Ir(ZnH)_9]$	0.47	0.51	0.06	0.09
$[Ir(CdH)_9]$	0.49	0.51	0.07	0.10
$[Ir(HgH)_9]$	0.47	0.49	0.07	0.11

kungen der Zn-Atome mit Rh_p -AOs beschreiben. Diese drei Orbitale entsprechen dem $12t_{1u}$ -MO in $[Mo(ZnH)_{12}]$ (Abbildung 1.5). In $29e'$ liegt eine kleine Polarisierung der Rh_p -AOs durch d -Funktionen vor.

Das $22a'_1$ -MO hat, ebenso wie das $21a'_1$ Beiträge von s - und d_{z^2} -AOs am Rh. Sie lassen sich nicht eindeutig in ein s - und ein d -artiges MO unterteilen.

Die $28e'$ - und $20e''$ -MOs haben Beiträge der Rh_d -AOs. Diese MOs entsprechen vier der fünf entarteten $12h_g$ -MOs von $[Mo(ZnH)_{12}]$.

Wie in $[Mo(ZnH)_{12}]$ gibt es je noch einen zweiten MO-Satz, der Rh-Zn-Wechselwirkungen mit Rh_d -AOs ($20a'_1$, $27e'$, $19e''$), mit Rh_p -AOs ($15a''_2$, $26e'$) und mit dem Rh_s -AO ($14a'_1$) beschreibt. Die übrigen MOs bestehen aus hauptsächlich nicht-bindenden Linearkombinationen von Zn_d -AOs, analog zu den MOs der Zn_d -Blöcke in $[Mo(ZnH)_{12}]$ und $[Pd(ZnH)_8]$.

Direkte Zn-Zn-Wechselwirkungen werden vor allem in den beiden Sätzen mit p -artigen MOs beschrieben. Sie führen in keinem der untersuchten $[M(EH)_9]$ zur Ausbildung von Bindungspfaden (eine Repräsentation der molekularen Graphen aller $[M(EH)_9]$ findet sich in Abbildung 5.36). Die Wiberg-Bindungsindizes (WBI) für direkte E-E-Bindungen sind klein (~ 0.1), wie in den zwölf- und achtfach koordinierten Verbindungen (Tabelle 5.20).

Die Wahl der elektronischen Zustände der Fragmente M und $(EH)_9$ für die EDA ist wesentlich schwieriger als in den bisher diskutierten $[M(EH)_{12}]$ und $[M(EH)_8]$. EDA wurden mit verschiedene Zuständen durchgeführt. Ein Maß für eine geeignete Wahl ist hierbei der Orbitalbeitrag ΔE_{orb} . Aus der Annahme, dass eine geringe Umorganisation der Elektronendichte während der Bindungsbildung mit einer geringen Orbi-

Tabelle 5.21: Ergebnisse der EDA von $\text{Rh}(\text{ZnH})_9$. Fragmente $\text{Rh} + (\text{ZnH})_9$ mit unterschiedlichen Ladungen und elektronischen Zuständen. Berechnet mit BP86/TZ2P+. Energien in kcal/mol.

	$\text{Rh } (s^0 d^9)^{[\text{a}]} +$ $[(\text{ZnH})_9] \text{ (doublett)}$		$\text{Ru}^- (s^0 d^{10}) +$ $[(\text{ZnH})_9]^+ \text{ (singulett)}$	
ΔE_{int}	-296.0		-457.4	
ΔE_{Pauli}	460.6		598.4	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[\text{b}]}$	-515.7	(68.3%)	-883.0	(83.6%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[\text{b}]}$	-240.9	(31.7%)	-172.8	(16.4%)
$\Delta E(a'_1) (s, d_{z^2})^{[\text{c}]}$	-61.4	(25.5%)	-28.8	(16.7%)
$\Delta E(a''_1)^{[\text{c}]}$	-0.3	(0.1%)	-0.2	(0.1%)
$\Delta E(e'_1) (p_x, p_y, d_{x^2-y^2}, d_{xy})^{[\text{d}]}$	-88.6	(36.8%)	-65.9	(38.2%)
$\Delta E(a''_1)^{[\text{c}]}$	-0.0	(0.0%)	-0.1	(<0.1%)
$\Delta E(a''_2) (p_z)^{[\text{c}]}$	-5.3	(2.2%)	1.0	(-0.6%)
$\Delta E(e''_1) (d_{xy}, d_{xz})^{[\text{c}]}$	-85.3	(35.4%)	-78.8	(45.6%)

[a] Das d_{z^2} AO ist einfach besetzt.

[b] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[c] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

talstabilisierung einhergeht, folgt, dass bei Vorliegen eines geringeren ΔE_{orb} -Beitrags die Fragmentorbitale jenen im Gesamtmolekül ähnlich sind. Die günstigsten gefundenen Fragmentierungen sind $\text{M}^- (s^0 d^{10}) + (\text{EH})_9^+$ (Singulett) und $\text{M} (s^0 d^9) + (\text{ZnH})_9$ (Dublett). Die Ergebnisse sind für $[\text{Rh}(\text{ZnH})_9]$ in Tabelle 5.21 aufgeführt.

Nach dem gerade diskutierten Kriterium sind die geladenen Fragmente eine bessere Wahl zur Beschreibung der Wechselwirkung. Sie wird durch die negative Hirshfeld-Partialladung des Rh-Atoms (Tabelle 5.22) gerechtfertigt. Für geladene Fragmente sind ΔE_{int} , ΔE_{Pauli} und ΔE_{elstat} deutlich größer als für neutrale Fragmente im Dublett-Zustand. In beiden Fällen kommt der größere Anteil der attraktiven Wechselwirkungen vom Elektrostatik-Term ΔE_{elstat} . Die größten Beiträge zu ΔE_{orb} liefern jene irreduziblen Darstellungen, in denen d -artige Wechselwirkungen enthalten sind. Das gilt sowohl für geladene als auch für neutrale Fragmente. Wie bereits für die MOs von $[\text{Rh}(\text{ZnH})_9]$ diskutiert, ist eine genaue Aufteilung der Orbitalbeiträge in s -, p - und d -artige mit der EDA nicht möglich. Ein Maß zur Abschätzung liefern die Beiträge der irreduziblen Darstellungen a''_2 und e'' , in denen keine Mischung von AOs des Zentralatoms mit unterschiedlicher Nebenquantenzahlen vorliegen können. Bei geladenen Fragmenten ist die p_z -artige Wechselwirkung $\Delta E(a''_2)$ leicht repulsiv. Sie beschreibt Elektronendonierung zu einem bereits negativ geladenen Atom. Dieser Beitrag ist bei der Wahl neutraler

Tabelle 5.22: BP86/TZ2P+ Hirshfeld-Partialladungen der Verbindungen $[M(EH)_9]$. Atombezeichnungen entsprechend Abbildung 5.21.

	M	E _a	E _b	H _a	H _b
[Co(ZnH) ₉]	-0.40	+0.20	+0.20	-0.16	-0.16
[Co(CdH) ₉]	-0.46	+0.21	+0.21	-0.16	-0.16
[Co(HgH) ₉]	-0.46	+0.17	+0.18	-0.12	-0.12
[Rh(ZnH) ₉]	-0.17	+0.18	+0.18	-0.16	-0.16
[Rh(CdH) ₉]	-0.28	+0.19	+0.20	-0.16	-0.16
[Rh(HgH) ₉]	-0.28	+0.15	+0.16	-0.12	-0.12
[Ir(ZnH) ₉]	-0.31	+0.19	+0.20	-0.16	-0.16
[Ir(CdH) ₉]	-0.44	+0.21	+0.21	-0.16	-0.16
[Ir(HgH) ₉]	-0.44	+0.17	+0.18	-0.13	-0.12

Fragmente ebenfalls klein, aber stabilisierend. Unabhängig von der Wahl der Fragmente gilt der Befund, dass die p -artigen Orbitalbeiträge eine geringe Rolle für die Stabilität der Verbindung spielen. Unter der Annahme, dass alle d -artigen Wechselwirkungen etwa gleich große stabilisierende Beiträge liefern, sollte bei den geladenen Fragmenten der s -Anteil sehr klein sein und $\Delta E(a'_1)$ hauptsächlich von der Rückdonierung aus dem d_{z^2} -AO kommen. Da die s -artigen wie die p -artigen Beiträge in dieser Fragmentierung Donierungen zu den negativ geladenen Zentralatomen entsprechen, wäre ein nur sehr kleiner Beitrag zu erwarten.

Im Falle der neutralen Fragmente ist eine Abschätzung von s - und d_{z^2} -artigen Anteilen an $\Delta E(a'_1)$ schwierig. Donierung in das leere s -AO ist nun besser möglich als bei der Wahl geladener Fragmente. Da das d_{z^2} -AO einfach besetzt ist, wird außerdem eine Elektronenpaarbindung beschrieben, die nicht durch Vergleich mit den Rückdonierungen in den irreduziblen Darstellungen e' und e'' abgeschätzt werden kann.

Für eine genauere Zuordnung der Orbitalbeiträge wurden für alle $[M(EH)_9]$ EDA-NOCV durchgeführt (Tabellen 5.23 bis 5.25).

In allen Fällen liefern die geladenen Fragmente die geringeren Orbitalstabilisierungen. Die Wahl dieser Fragmente wird auch durch die deutlich negativen Hirshfeld-Partialladungen (Tabelle 5.22) gestützt. Daher werden hier die EDA-NOCV dieser Fragmente diskutiert. Im Anschluss werden die Unterschiede zur neutralen Fragmentierung im Lichte der EDA-NOCV am Beispiel der Zn-Verbindungen erläutert.

Wie im Fall der EDA von $[M(EH)_8]$ ergibt sich für die Zn-Verbindungen ein V-förmiger Trend $Ir > Co > Rh$ für ΔE_{int} . ΔE_{Pauli} und ΔE_{elstat} steigen monoton an in Bezug auf die Ordnungszahl des Zentralatoms, $Ir > Rh > Co$. Ein V-förmiger Trend, allerdings

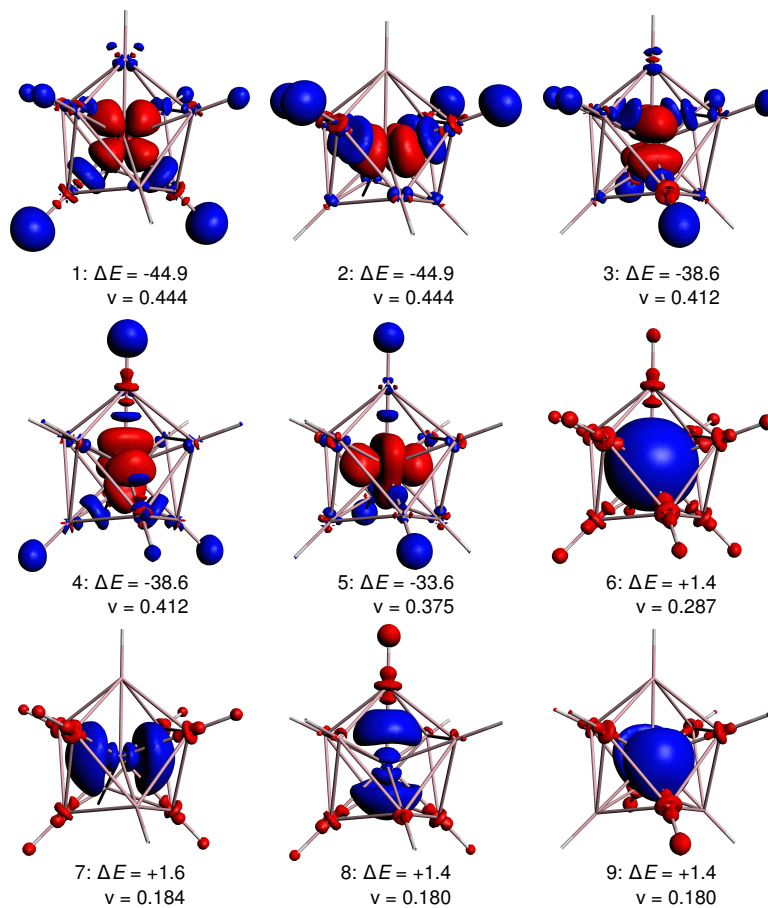


Abbildung 5.23: NOCV-Deformationsdichten von $[\text{Rh}(\text{ZnH})_9]$. Geladene Fragmente $\text{Rh}^- + (\text{ZnH})_9^+$ in Singulett-Zuständen. Während der Bindungsbildung wird Elektronendichte aus den roten in die blauen Bereiche verschoben. Energiebeiträge ΔE in kcal/mol und NOCV-Eigenwerte v in e.

$\text{Co} > \text{Ir} > \text{Rh}$, wird auch für ΔE_{orb} erhalten (Tabelle 5.23). Gleiche Trends werden für die Cadmium- (Tabelle 5.24) und Quecksilberverbindungen (Tabelle 5.25) gefunden; hier ist jeweils ΔE_{int} für Co und Ir nahezu identisch. Die monoton mit der Ordnungszahl von M steigenden ΔE_{Pauli} und ΔE_{elstat} wurden auch bei den $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$ und $[\text{M}(\text{EH})_8]$ gefunden und mit der diffuseren Elektronendichte der schwereren Zentralatome erklärt. Die elektrostatische Stabilisierung wächst für Ir-Verbindungen stärker als ΔE_{Pauli} und verursacht damit die höhere ΔE_{int} der Ir-Verbindungen im Vergleich zu Co. Der Verlauf von ΔE_{orb} allein kann diesen Trend nicht erklären.

Die NOCV-Deformationsdichten ρ_{def} der Analyse von $\text{Rh}^- + (\text{ZnH})_9^+$ sind in Abbildung 5.23 grafisch dargestellt. Wieder können leicht die einzelnen *s*-, *p*- und *d*-artigen Beiträge unterschieden werden. In den Tabellen 5.23 bis 5.23 sind die entsprechenden

Tabelle 5.23: Ergebnisse der EDA-NOCV der Verbindungen $M(\text{ZnH})_9$ in D_{3h} -Symmetrie. Die Fragmente wurden in den Zuständen M^- ($ns^0 (n-1)d^{10}$) und $(\text{ZnH})_9^+$ (1A_1) gerechnet. Berechnet mit BP86/TZ2P+. Energien in kcal/mol.

	$\text{Co}^- + (\text{ZnH})_9^+$	$\text{Rh}^- + (\text{ZnH})_9^+$	$\text{Ir}^- + (\text{ZnH})_9^+$
ΔE_{int}	-519.5	-457.4	-526.0
ΔE_{Pauli}	535.4	598.4	676.0
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-839.7 (79.6%)	-883.0 (83.6%)	-996.3 (82.9%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-215.2 (20.4%)	-172.8 (16.4%)	-205.7 (17.1%)
$\Delta E(1)^{[b]}$	-56.8 (d_{xz} ; 0.474)	-44.9 (d_{xz} ; 0.444)	-48.5 (d_{xz} ; 0.490)
$\Delta E(2)^{[b]}$	-56.8 (d_{yz} ; 0.474)	-44.9 (d_{yz} ; 0.444)	-48.5 (d_{yz} ; 0.490)
$\Delta E(3)^{[b]}$	-48.3 ($d_{x^2-y^2}$; 0.436)	-38.6 ($d_{x^2-y^2}$; 0.412)	-43.0 ($d_{x^2-y^2}$; 0.465)
$\Delta E(4)^{[b]}$	-48.3 (d_{xy} ; 0.436)	-38.6 (d_{xy} ; 0.412)	-43.0 (d_{xy} ; 0.465)
$\Delta E(5)^{[b]}$	-43.4 (d_{z^2} ; 0.405)	-33.6 (d_{z^2} ; 0.375)	-9.3 (s ; 0.458)
$\Delta E(6)^{[b]}$	+4.2 (s ; 0.293)	+1.4 (s ; 0.287)	-37.6 (d_{z^2} ; 0.429)
$\Delta E(7)^{[b]}$	+2.8 (p_z ; 0.225)	+1.6 (p_z ; 0.184)	+0.3 (p_z ; 0.215)
$\Delta E(8)^{[b]}$	+2.6 (p_y ; 0.219)	+1.4 (p_y ; 0.180)	+0.1 (p_y ; 0.211)
$\Delta E(9)^{[b]}$	+2.6 (p_x ; 0.219)	+1.4 (p_x ; 0.180)	+0.1 (p_x ; 0.211)
$\sum \Delta E(s)^{[c]}$	+4.2 (-2.0%)	+1.4 (-0.1%)	-9.3 (4.5%)
$\sum \Delta E(d)^{[c]}$	-253.6 (117.8%)	-195.6 (113.2%)	-220.6 (107.2%)
$\sum \Delta E(p)^{[c]}$	+8.0 (-3.7%)	+4.4 (-2.5%)	+0.5 (0.2%)
Rest ^[c]	+26.2 (-12.2%)	+17.0 (-9.8%)	+23.7 (-11.5%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[c] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

Zuordnungen angegeben. Den größten Beitrag zu ΔE_{orb} liefern die Rückdonierungen aus den d_{xz} - und d_{yz} -AOs von Rh^- [$\rho_{\text{def}}(1)$ und $\rho_{\text{def}}(2)$]. Etwas geringere Anteile haben die Rückdonierungen aus den d_{xy} - und $d_{x^2-y^2}$ -AOs [$\rho_{\text{def}}(3)$ und $\rho_{\text{def}}(4)$], sowie aus dem d_{z^2} -AOs [$\rho_{\text{def}}(5)$]. Die d_{z^2} -artige Orbitalwechselwirkung ist allerdings größer als im Falle der $[M(\text{EH})_8]$. In allen Co- und Rh-Verbindungen sind im Fall der geladenen Fragmente die s - und p -artigen Orbitalbeiträge klein und positiv. Sie beschreiben die Donierung, die aufgrund der negativen Ladung der Zentralatome ungünstig ist. In den Ir-Verbindungen werden stabilisierende s -artige Beiträge (~ 10 kcal/mol) gefunden, auch hier sind die p -artigen Beiträge klein und positiv. Die Elektronendichte von Ir^- ist diffuser als jene des harten Co^- , Elektronendonierung zum Ir^- kann daher leichter kompensiert werden. Außerdem sorgen die relativistischen Effekte dafür, dass das leere s -AO von Ir^- energetisch abgesenkt wird. Die so verbesserte Akzeptorfähigkeit dieses

Tabelle 5.24: Ergebnisse der EDA-NOCV der Verbindungen $M(\text{CdH})_9$ in D_{3h} -Symmetrie. Die Fragmente wurden in den Zuständen $M^- (ns^0 (n-1)d^{10})$ und $(\text{CdH})_9^+ (^1A_1)$ gerechnet. Berechnet mit BP86/TZ2P+. Energien in kcal/mol.

	$\text{Co}^- + (\text{CdH})_9^+$	$\text{Rh}^- + (\text{CdH})_9^+$	$\text{Ir}^- + (\text{CdH})_9^+$
ΔE_{int}	-481.0	-420.9	-481.8
ΔE_{Pauli}	479.2	533.9	597.1
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-735.3 (76.6%)	-778.5 (81.5%)	-869.8 (80.6%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-224.2 (23.4%)	-176.3 (18.5%)	-209.3 (19.4%)
$\Delta E(1)^{[b]}$	-52.9 (d_{xz} ; 0.511)	-40.3 (d_{xz} ; 0.460)	-43.9 (d_{xz} ; 0.490)
$\Delta E(2)^{[b]}$	-52.9 (d_{yz} ; 0.511)	-40.3 (d_{yz} ; 0.460)	-43.9 (d_{yz} ; 0.490)
$\Delta E(3)^{[b]}$	-44.8 ($d_{x^2-y^2}$; 0.475)	-34.1 ($d_{x^2-y^2}$; 0.425)	-9.8 (s ; 0.465)
$\Delta E(4)^{[b]}$	-44.8 (d_{xy} ; 0.475)	-34.1 (d_{xy} ; 0.425)	-38.2 ($d_{x^2-y^2}$; 0.465)
$\Delta E(5)^{[b]}$	-40.0 (d_{z^2} ; 0.443)	-29.7 (d_{z^2} ; 0.389)	-38.2 (d_{xy} ; 0.458)
$\Delta E(6)^{[b]}$	+3.4 (s ; 0.319)	+0.6 (s ; 0.303)	-33.5 (d_{z^2} ; 0.429)
$\Delta E(7)^{[b]}$	+2.2 (p_z ; 0.215)	+1.2 (p_z ; 0.176)	+0.1 (p_z ; 0.215)
$\Delta E(8)^{[b]}$	+2.1 (p_y ; 0.210)	+1.1 (p_y ; 0.172)	> -0.1 (p_y ; 0.211)
$\Delta E(9)^{[b]}$	+2.1 (p_x ; 0.210)	+1.1 (p_x ; 0.172)	> -0.1 (p_x ; 0.211)
$\sum \Delta E(s)^{[c]}$	+3.4 (-1.5%)	+0.6 (-0.3%)	-9.8 (4.7%)
$\sum \Delta E(d)^{[c]}$	-235.4 (105.0%)	-178.5 (101.2%)	-197.7 (94.5%)
$\sum \Delta E(p)^{[c]}$	+6.4 (-2.9%)	+3.4 (-1.9%)	+0.1 (> -0.1%)
Rest ^[c]	+1.4 (-0.6%)	-1.8 (1.0%)	-1.9 (0.9%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[c] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

AO führt in Kombination mit der geringeren Elektronenabstoßung zu stabilisierenden Wechselwirkungen.

Die gesamten d -artigen Orbitalwechselwirkungen ebenso wie die einzelnen Beiträge folgen dem selben V-förmigen Trend $\text{Co} > \text{Ir} > \text{Rh}$ in Bezug auf die Ordnungszahl des Zentralatoms wie ΔE_{orb} . Ein Grund für diesen Verlauf ist das Wechselspiel zwischen den Trends der mit steigender Periode im Periodensystem der Elemente (PSE) abnehmenden Orbitalüberlappung zu Liganden einerseits und den mit steigender Periode zunehmenden Donorfähigkeiten der d -Orbitale des Zentralatoms, der in Abschnitt 5.1.3.2 erläutert wurde. Für $[\text{M}(\text{EH})_8]$ wurde durch diese Einflüsse der Trend $\text{Pt} > \text{Ni} > \text{Pd}$ erhalten, hier sind die Zentralatome der ersten und der dritten Übergangsmetallperiode vertauscht. Im kleineren Co^- wird durch die negative Ladung die Rückdonierung stärker begünstigt als im weicheren Ir^- . Dieser zusätzliche Einfluss tritt in der EDA

Tabelle 5.25: Ergebnisse der EDA-NOCV Analysen der Verbindungen $M(HgH)_9$ auf BP86/TZ2P+-Niveau in D_{3h} -Symmetrie. Die Fragmente wurden in den Zuständen M^- ($ns^0 (n-1)d^{10}$) und $(HgH)_9^+$ (1A_1) gerechnet. Energien in kcal/mol.

	$Co^- + (HgH)_9^+$	$Rh^- + (HgH)_9^+$	$Ir^- + (HgH)_9^+$
ΔE_{int}	-479.9	-418.4	-479.2
ΔE_{Pauli}	582.3	617.0	682.9
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-784.8 (73.9%)	-812.0 (78.4%)	-902.6 (77.7%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-277.4 (26.1%)	-223.2 (21.6%)	-259.4 (22.3%)
$\Delta E(1)^{[b]}$	-68.5 (d_{xz} ; 0.563)	-52.7 (d_{xz} ; 0.524)	-56.7 (d_{xz} ; 0.567)
$\Delta E(2)^{[b]}$	-68.5 (d_{yz} ; 0.563)	-52.7 (d_{yz} ; 0.524)	-56.7 (d_{yz} ; 0.567)
$\Delta E(3)^{[b]}$	-54.0 ($d_{x^2-y^2}$; 0.509)	-42.5 ($d_{x^2-y^2}$; 0.474)	-47.4 ($d_{x^2-y^2}$; 0.525)
$\Delta E(4)^{[b]}$	-54.0 (d_{xy} ; 0.459)	-42.5 (d_{xy} ; 0.474)	-47.4 (d_{xy} ; 0.525)
$\Delta E(5)^{[b]}$	-44.2 (d_{z^2} ; 0.460)	-35.1 (d_{z^2} ; 0.425)	-11.8 (s ; 0.487)
$\Delta E(6)^{[b]}$	+3.8 (s ; 0.319)	+0.6 (s ; 0.308)	-37.5 (d_{z^2} ; 0.476)
$\Delta E(7)^{[b]}$	+2.4 (p_z ; 0.218)	+1.2 (p_z ; 0.185)	< 0.1 (p_z ; 0.216)
$\Delta E(8)^{[b]}$	+2.3 (p_y ; 0.214)	+1.2 (p_y ; 0.182)	> -0.1 (p_y ; 0.213)
$\Delta E(9)^{[b]}$	+2.3 (p_x ; 0.214)	+1.2 (p_x ; 0.182)	> -0.1 (p_x ; 0.213)
$\sum \Delta E(s)^{[c]}$	+3.8 (-1.4%)	+0.6 (-0.3%)	-11.8 (4.5%)
$\sum \Delta E(d)^{[c]}$	-289.2 (104.3%)	-225.5 (101.0%)	-245.7 (94.7%)
$\sum \Delta E(p)^{[c]}$	+7.0 (-2.5%)	+3.6 (-1.6%)	0.0 (0.0%)
Rest ^[c]	+1.0 (-0.4%)	-1.9 (0.9%)	-1.9 (0.7%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[c] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

von $[M(EH)_8]$ nicht auf.

Am Beispiel der Zinkverbindungen sollen die Unterschiede der eben diskutierten Ergebnisse mit der EDA der neutralen Fragmente diskutiert werden. Hier hat die Ir-Verbindung die deutlich größte ΔE_{int} , die Rh-Verbindung nur eine geringfügig kleinere als die Co-Verbindung. ΔE_{Pauli} , ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} sind monoton steigend für die steigende Ordnungszahl des Zentralatoms M. Die etwas kleinere ΔE_{int} in $[Rh(ZnH)_9]$ im Vergleich zu $[Co(ZnH)_9]$ wird durch die drastische größere Pauli-Repulsion (460.6 kcal/mol für die Rh- und 363.0 kcal/mol für die Co-Verbindung) verursacht. Die in der Ir-Verbindung noch stärkere Pauli-Repulsion wird durch eine große elektrostatische Anziehung und einen großen Orbitalterm überkompensiert.

Da sich in beiden Fragmenten ein ungepaartes Elektron befindet (aus Symmetriegründen wurde in M das d_{z^2} -AO mit einem α -Elektron und im $(EH)_9$ -Fragment das

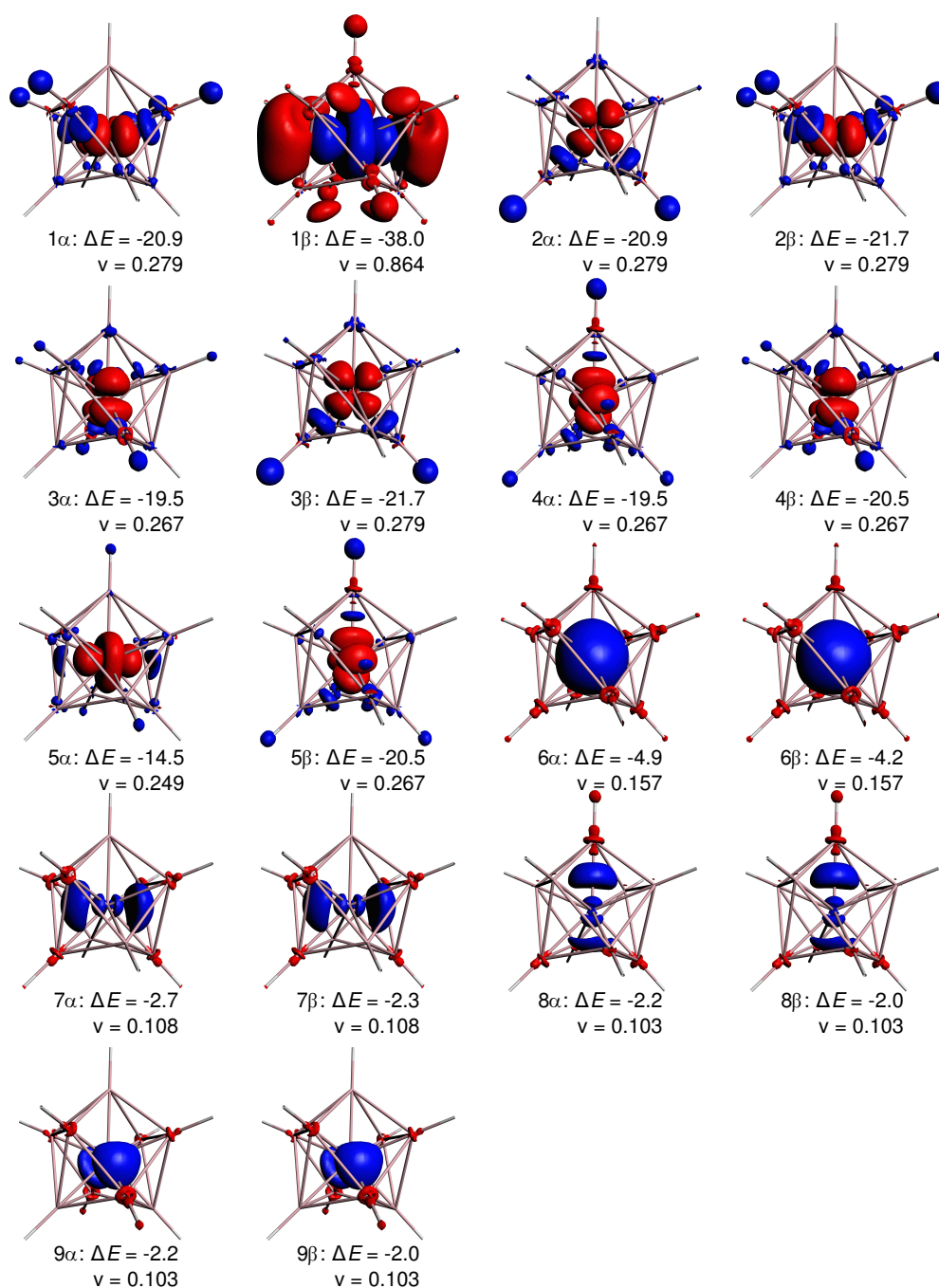


Abbildung 5.24: NOCV-Deformationsdichten von $[\text{Rh}(\text{ZnH})_9]$. Fragmente Rh ($s^0 d^9$) und $(\text{ZnH})_9$ in Dublett-Zuständen. Während der Bindungsbildung wird Elektronendichte aus den roten in die blauen Bereiche verschoben. Energien ΔE in kcal/mol, NOCV-Eigenwerte v in e.

entsprechende a'_1 -Fragmentorbital einfach besetzt), kann in der EDA-NOCV zwischen Beiträgen der α - und der β -Dichte unterschieden werden. Interessant ist dies vor allem für die d_{z^2} -artige Orbitalwechselwirkung, die die Elektronenpaarbindung beschreibt. Die Zuordnung der ρ_{def} (für $[\text{Rh}(\text{ZnH})_9]$ in Abbildung 5.24 grafisch dargestellt) ist problemlos möglich und in Tabelle 5.26 angegeben.

Die gesamten s - und p -artigen Beiträge sind im Gegensatz zur Situation mit geladenen Fragmenten hier stabilisierend, wenn auch klein. Die Donierung in die leeren s - und p -AOs der neutralen sind günstiger als Donierungen in negativ geladene Zentralatome. Die p -artigen Beiträge sind für alle Zentralatome ähnlich. Auffallend ist, dass wie schon im Fall der geladenen Fragmente der s -artige Orbitalbeitrag für Ir wesentlich stärker ist als für die leichteren Homologen. Der Grund ist der gleiche wie bereits für die geladenen Fragmente diskutiert.

Für die d_{xz} -, d_{yz} -, d_{xy} - und $d_{x^2-y^2}$ -artigen Beiträge, die die Rückdonierungen aus doppelt besetzten d -AOs am Zentralatom beschreiben, findet sich der V-förmige Trend $\text{Co} > \text{Ir} > \text{Rh}$, der sich auch im Fall der geladenen Fragmente ergibt. Der Trend $\text{Ir} > \text{Rh} > \text{Co}$ von ΔE_{orb} ergibt sich aus der Orbitalstabilisierung der d_{z^2} -artigen Elektronenpaarbindung. Wie auch in den $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$ beobachtet, sind die α - und β -Beiträge an dieser Bindung unterschiedlich. Die α -Beiträge beschreiben die Rückdonierung der α -Elektronen aus dem Zentralatom in die Liganden. Er zeigt ebenfalls den V-förmigen Trend $\text{Co} > \text{Ir} > \text{Rh}$ der übrigen d -artigen Wechselwirkungen. Er ist nicht stark ausgeprägt und wird durch den Trend der β -Beiträge überkompensiert. Dieser Beitrag beschreibt die Donierung des β -Elektrons in die d -AOs der Zentralatome. Wie für die $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$ findet sich hier ein stark ausgeprägter, monoton steigender Trend $\text{Ir} > \text{Rh} > \text{Co}$, der Beitrag ist sogar repulsiv in der Co-Verbindung. Erklärt werden kann dies wie bereits in Kapitel 5.1.1.2 am Beispiel der Ikosaeder geschehen. Die Donierung in das d_{z^2} -AO des leichtesten Homologen ist ungünstig weil es wesentlich kompakter ist als jene der schwereren Homologen und dort die Wechselwirkung mit anderen Elektronen entsprechend größer.

Die NOCV-Eigenwerte geben für die hier untersuchten Verbindungen neben der Größe der Orbitalstabilisierung einen weiteren Hinweis, warum die Beschreibung der Bindung in den geladenen Fragmenten sinnvoller sein könnte: Der NOCV-Eigenwert der Donierung des ungepaarten Elektrons aus dem $(\text{EH})_9$ -Käfig $[\rho_{\text{def}}(1\beta)]$ ist mit über 0.8 e außergewöhnlich hoch. Das entsprechende Elektron wird demnach nahezu vollständig in das d_{z^2} -AO des Zentralatoms doniert. Wird also statt eines M^- mit $s^0 d^{10}$ -Zustand ein neutrales Zentralatom mit $s^0 d^9$ -Besetzung zur Beschreibung der Wechselwirkung gewählt, dann wird im Zuge der Bindungsbildung das fehlende Elektron zum Zentral-

Tabelle 5.26: Ergebnisse der EDA-NOCV Analysen der Verbindungen $M(\text{ZnH})_9$ in D_{3h} -Symmetrie. Die Fragmente wurden in den Zuständen $M(\text{ns}^0(\text{n-1})d^9)$ und $(\text{ZnH})_9$ gerechnet. Berechnet mit BP86/TZ2P+. Energien in kcal/mol.

	Co + (ZnH) ₉	Rh + (ZnH) ₉	Ir + (ZnH) ₉
ΔE_{int}	-301.0	-296.0	-374.7
ΔE_{Pauli}	363.0	460.6	544.7
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[\text{a}]}$	-441.4 (66.5%)	-515.7 (68.2%)	-632.3 (68.8%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[\text{a}]}$	-222.6 (33.5%)	-240.9 (31.8%)	-287.2 (31.2%)
$\Delta E(1\alpha)^{[\text{b}]}$	-25.3 (d_{yz} ; 0.293)	-20.9 (d_{yz} ; 0.279)	-22.2 (d_{yz} ; 0.295)
$\Delta E(2\alpha)^{[\text{b}]}$	-25.3 (d_{xz} ; 0.293)	-20.9 (d_{xz} ; 0.279)	-22.2 (d_{xz} ; 0.295)
$\Delta E(3\alpha)^{[\text{b}]}$	-23.8 (d_{xy} ; 0.278)	-19.5 (d_{xy} ; 0.267)	-21.1 (d_{xy} ; 0.286)
$\Delta E(4\alpha)^{[\text{b}]}$	-23.8 ($d_{x^2-y^2}$; 0.278)	-19.5 ($d_{x^2-y^2}$; 0.267)	-21.1 ($d_{x^2-y^2}$; 0.286)
$\Delta E(5\alpha)^{[\text{b}]}$	-18.2 (d_{z^2} ; 0.262)	-14.5 (d_{z^2} ; 0.249)	-16.3 (d_{z^2} ; 0.269)
$\Delta E(6\alpha)^{[\text{b}]}$	-4.2 (s ; 0.160)	-4.9 (s ; 0.157)	-12.9 (s ; 0.242)
$\Delta E(7\alpha)^{[\text{b}]}$	-3.3 (p_z ; 0.128)	-2.7 (p_z ; 0.108)	-4.0 (p_z ; 0.124)
$\Delta E(8\alpha)^{[\text{b}]}$	-2.6 (p_y ; 0.122)	-2.2 (p_y ; 0.103)	-3.2 (p_y ; 0.119)
$\Delta E(9\alpha)^{[\text{b}]}$	-2.6 (p_x ; 0.122)	-2.2 (p_x ; 0.103)	-3.2 (p_x ; 0.119)
$\Delta E(1\beta)^{[\text{b}]}$	+17.1 (d_{z^2} ; 0.870)	-38.0 (d_{z^2} ; 0.864)	-47.6 (d_{z^2} ; 0.839)
$\Delta E(2\beta)^{[\text{b}]}$	-26.2 (d_{yz} ; 0.293)	-21.7 (d_{yz} ; 0.279)	-23.1 (d_{yz} ; 0.295)
$\Delta E(3\beta)^{[\text{b}]}$	-26.2 (d_{xz} ; 0.293)	-21.7 (d_{xz} ; 0.279)	-23.1 (d_{xz} ; 0.295)
$\Delta E(4\beta)^{[\text{b}]}$	-25.1 (d_{xy} ; 0.278)	-20.5 (d_{xy} ; 0.412)	-22.9 (d_{xy} ; 0.286)
$\Delta E(5\beta)^{[\text{b}]}$	-25.1 ($d_{x^2-y^2}$; 0.278)	-20.5 ($d_{x^2-y^2}$; 0.375)	-22.9 ($d_{x^2-y^2}$; 0.286)
$\Delta E(6\beta)^{[\text{b}]}$	-3.5 (s ; 0.160)	-4.2 (s ; 0.157)	-12.0 (s ; 0.243)
$\Delta E(7\beta)^{[\text{b}]}$	-2.7 (p_z ; 0.128)	-2.3 (p_z ; 0.108)	-3.3 (p_z ; 0.124)
$\Delta E(8\beta)^{[\text{b}]}$	-2.4 (p_y ; 0.122)	-2.0 (p_y ; 0.103)	-3.0 (p_y ; 0.119)
$\Delta E(9\beta)^{[\text{b}]}$	-2.4 (p_x ; 0.122)	-2.0 (p_x ; 0.103)	-3.0 (p_x ; 0.119)
$\sum \Delta E(s)^{[\text{c}]}$	-7.7 (3.5%)	-9.1 (3.8%)	-24.9 (8.7%)
$\sum \Delta E(d)^{[\text{c}]}$	-201.9 (90.7%)	-217.7 (90.4%)	-242.4 (84.4%)
$\sum \Delta E(p)^{[\text{c}]}$	-16.0 (7.2%)	-13.4 (5.6%)	-19.7 (6.9%)
Rest ^[\text{c}]	+3.0 (-1.3%)	-1.3 (0.5%)	-0.2 (0.1%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[c] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

atom übertragen. Die entsprechenden Rückdonierungen sind wesentlich kleiner.

An diesem Beispiel zeigt sich, dass eine Analyse der NOCV-Eigenwerte Hinweise auf eine chemisch sinnvolle Wahl der Fragmente liefern kann. Eine geeignete Wahl der elektronischen Zustände der Fragmente könnte zum Beispiel jene sein, bei der die Summe der NOCV-Eigenwerte am kleinsten ist. Die Möglichkeit, mit Hilfe der NOCV-Eigenwerte eine Wahl elektronischer Zustände von Fragmenten zu treffen, wird in Abschnitt 5.5 erläutert.

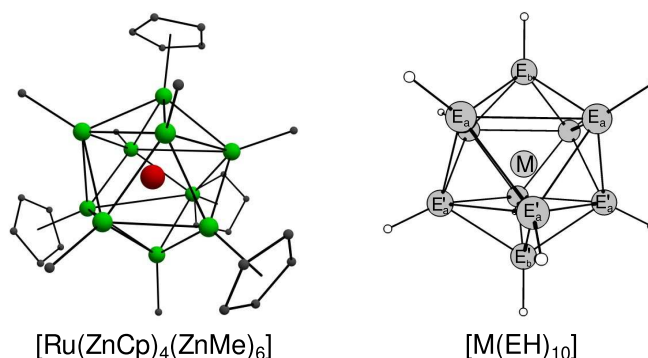


Abbildung 5.25: Minimumstruktur von $[\text{Ru}(\text{ZnCp})_4(\text{ZnMe})_6]$ und den D_{4d} -symmetrischen $[\text{M}(\text{EH})_{10}]$. Benennung der Atompositionen zur späteren Referenz.

Tabelle 5.27: Kernabstände der experimentell bekannten und der berechneten Verbindungen mit der Koordinationszahl 10. Berechnet mit BP86/TZVPP. Abstände d in Å. Stammverbindungen $[\text{M}(\text{EH})_{10}]$ haben D_{4d} -Symmetrie.

	Methode	d(M-E _a)	d(M-E _b)	d(E _a -E _b)	d(E _a -E _a)	d(E _a -E _a ')
$[\text{Ru}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnMe})_6]$	X-ray ^[a]	2.489-2.567 ^[b]			2.676-2.983 ^[b]	
$[\text{Ru}(\text{ZnCp})_4(\text{ZnMe})_6]$	BP86/TZVPP	2.524-2.564 ^[b]			2.723-3.036 ^[b]	
$[\text{Fe}(\text{ZnH})_{10}]$	BP86/TZVPP	2.454	2.539	2.660	3.128	2.715
$[\text{Fe}(\text{CdH})_{10}]$	BP86/TZVPP	2.692	2.840	2.944	3.428	2.987
$[\text{Fe}(\text{HgH})_{10}]$	BP86/TZVPP	2.719	2.831	2.966	3.473	2.998
$[\text{Ru}(\text{ZnH})_{10}]$	BP86/TZVPP	2.541	2.584	2.740	3.248	2.798
$[\text{Ru}(\text{CdH})_{10}]$	BP86/TZVPP	2.762	2.834	2.991	3.529	3.043
$[\text{Ru}(\text{HgH})_{10}]$	BP86/TZVPP	2.785	2.845	3.017	3.564	3.056
$[\text{Os}(\text{ZnH})_{10}]$	BP86/TZVPP	2.562	2.598	2.760	3.274	2.819
$[\text{Os}(\text{CdH})_{10}]$	BP86/TZVPP	2.777	2.840	3.004	3.549	3.056
$[\text{Os}(\text{HgH})_{10}]$	BP86/TZVPP	2.799	2.853	3.029	3.582	3.070

5.2.2 Verbindungen $[\text{M}(\text{ER})_{10}]$ mit der Koordinationszahl 10

5.2.2.1 Geometrien und Energien

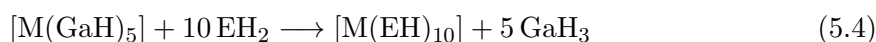
Mit BP86/TZVPP berechnete Kernabstände von $[\text{Ru}(\text{ZnCp})_4(\text{ZnMe})_6]$ sind in guter Übereinstimmung mit jenen der Molekülstruktur von $[\text{Ru}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnMe})_6]$ im Kristall (Tabelle 5.27). Ein Austausch der Me- und Cp-Reste durch Wasserstoffatome führt zu einer leichten Verlängerung aller Metall-Metall-Kernabstände. Dies wurde bereits für alle bisher diskutierten Verbindungstypen $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$, $[\text{M}(\text{EH})_8]$ und $[\text{M}(\text{EH})_9]$ festgestellt.

Die Stammverbindungen $[\text{M}(\text{EH})_{10}]$ (M = Fe, Ru, Os; E = Zn, Cd, Hg) haben D_{4d} -symmetrische Minimumstrukturen. Diese stellen ein zweifach überkapptes quadratisches Antiprisma dar. Mariusz Molon zeigte mit Hilfe der Continuous Symmetry Measures

[164–166], dass die Geometrie des $RuZn_{10}$ -Körpers in $[Ru(ZnCp)_4(ZnMe)_6]$ einem verzerrten 4A,6B-erweiterten Dodekaeder ähnelt [167]. Dieser Unterschied kann mit dem unterschiedlichen sterischen Anspruch der Cp^* - und Me-Reste erklärt werden, die den $RuZn_{10}$ -Körper verzerren.

Bezüglich der Änderung der Bindungslängen bei einem Tausch der Zentralatome M oder der Atome E der Liganden werden die gleichen Trends beobachtet wie bei den bisher diskutierten Verbindungen. Zentralatome mit höherer Ordnungszahl führen zu einer Vergrößerung aller Kernabstände (Tabelle 5.27). Die M–E-Abstände in $[M(EH)_{10}]$ sind größer als in vergleichbaren $[M(EH)_9]$ mit dem gleichen E und einem Zentralatom aus der gleichen Übergangsmetallreihe (z.B. $d[Ru-Zn] = 2.541$ und 2.584 \AA vs. $d[Rh-Zn] = 2.497$ und 2.516 \AA , siehe Tabelle 5.18) und kleiner als im entsprechenden $[M(EH)_{12}]$ ($d[Mo-Zn] = 2.684 \text{ \AA}$, siehe Tabelle 5.1). Die kleinsten E–E-Abstände in $[M(EH)_{10}]$ sind kleiner als im vergleichbaren $[M(EH)_9]$ und größer als im $[M(EH)_{12}]$ (z.B. $d[Zn_a-Zn_b] = 2.740 \text{ \AA}$ in $[Ru(ZnH)_{10}]$ vs. $d[Zn_a-Zn_b] = 2.853 \text{ \AA}$ in $[Rh(ZnH)_9]$ und $d[Zn-Zn] = 2.822 \text{ \AA}$ in $[Mo(ZnH)_{12}]$).

Zur Abschätzung der relativen Stabilität der Verbindungen wurden Energien der Reaktion



berechnet. Experimentell ist $[Ru_2(Ga)(GaCp^*)_7(H)_3]$ [168] das Ausgangsmaterial für $[Ru(ZnCp^*)_4(ZnMe)_6]$ [54]. Die hypothetische pentakoordinierte einkernige Verbindung wurde in den Rechnungen als Reaktand wegen der einfacheren Struktur und der damit einhergehenden besseren Vergleichbarkeit mit den anderen bisher diskutierten Reaktionsenergien gewählt. Die Verbindung $[Ru(GaCp^*)_5]$ oder ähnliche homoleptische Galliumverbindungen sind nicht bekannt, allerdings haben Uddin und Frenking für den Komplex $[Fe(GaMe)_5]$ eine trigonal bipyramidale Minimumstruktur gefunden [169]. Das deutet darauf hin, dass prinzipiell solche einkernigen Verbindungen zugänglich sein sollten.

Die berechneten Reaktionsenergien deuten an, dass bei Zugang zu homoleptischen GaR-Komplexen mit Zentralatomen der Gruppe 8 des PSE diese Verbindungen als Reaktanden zur Darstellung von hochkoordinierten Verbindungen mit Zn- und eventuell auch Cd-Liganden geeignet sein könnten (Tabelle 5.28). Wie bei den bisher untersuchten Molekülen wird auch hier festgestellt, dass die Synthesen der Quecksilberverbindungen aus energetischer Sicht nach der untersuchten Reaktion am ungünstigsten und jene der Zinkverbindungen am günstigsten (am stärksten exoenergetisch) sind. Die Darstellung der Cadmiumverbindungen ist im Allgemeinen deutlich exoenergetisch aber nicht so

Tabelle 5.28: Energien der Reaktionen $[M(\text{GaH})_5] + 10 \text{ EH}_2 \longrightarrow [M(\text{EH})_{10}] + 5 \text{ GaH}_3$ mit (ΔE_o) und ohne (ΔE_e) Nullpunktschwingungskorrekturen (ZPE) in kcal/mol. Einzelpunktrechnungen auf BP86/TZVPP-Minimumstrukturen. ZPE wurden den Frequenzrechnungen mit BP86/TZVPP entnommen.

	BP86/ TZVPP		B3LYP/ TZVPP	PBE/ TZVPP	PBE0/ TZVPP	SVWN/ TZVPP	TPSS/ TZVPP	TPSSH/ TZVPP
	ΔE_e	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o
$[\text{Fe}(\text{ZnH})_{10}]$	-83.2	-78.3	-48.7	-92.9	-88.5	-148.0	-103.4	-99.3
$[\text{Fe}(\text{CdH})_{10}]$	-57.8	-50.3	-26.5	-62.6	-60.3	-112.5	-77.9	-74.6
$[\text{Fe}(\text{HgH})_{10}]$	+5.1	+6.8	+30.2	-4.2	-0.8	-63.3	-25.0	-20.9
$[\text{Ru}(\text{ZnH})_{10}]$	-98.7	-92.8	-70.3	-107.4	-111.9	-160.0	-118.4	-118.0
$[\text{Ru}(\text{CdH})_{10}]$	-77.9	-69.3	-51.4	-81.6	-87.7	-132.0	-98.7	-98.6
$[\text{Ru}(\text{HgH})_{10}]$	-13.3	-10.2	+7.4	-21.2	-25.8	-80.2	-43.5	-42.5
$[\text{Os}(\text{ZnH})_{10}]$	-104.8	-98.7	-77.6	-113.3	-119.8	-166.3	-123.8	-124.2
$[\text{Os}(\text{CdH})_{10}]$	-80.3	-71.4	-54.4	-83.6	-91.8	-135.3	-100.6	-101.4
$[\text{Os}(\text{HgH})_{10}]$	-16.6	-12.9	+3.3	-24.1	-31.3	-84.3	-46.4	-46.4

günstig wie jene der Zinkverbindungen. Auch der Befund, dass hochkoordinierte Verbindungen der schwereren Zentralatome leichter nach der untersuchten Reaktion zugänglich sein sollten, ergab sich bereits bei allen anderen bisher diskutierten Verbindungen.

5.2.2.2 Bindungsanalysen

Die D_{4d} -Symmetrie der $[\text{M}(\text{EH})_{10}]$ erlaubt eindeutige Zuordnungen der MOs mit p - (irreduzible Darstellungen e_1 und b_2), d_{xz} - und d_{yz} - (e_3) sowie d_{xy} - und $d_{x^2-y^2}$ -AO-Beteiligung (e_2). Lediglich d_{z^2} - und s -artige MOs können nicht eindeutig unterschieden werden, da am Zentralatom beide AOs in die irreduzible Darstellung a_1 fallen. In den irreduziblen Darstellungen a_2 und b_1 liegen keine s -, p - oder d -AOs der Zentralatome.

Die besetzten MOs von $[\text{Ru}(\text{ZnH})_{10}]$ (Abbildung 5.26) sind jenen von $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ sehr ähnlich. Das HOMO ($20e_1$) und HOMO-1 ($20b_2$) bilden einen Satz p -artiger MOs, die mit dem HOMO ($12t_{1u}$) von $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ vergleichbar sind. Die Koeffizienten am Ru-Atom sind in diesen Orbitalen klein, sie beschreiben vor allem direkte Zn–Zn-Wechselwirkungen. Die folgenden $19e_3$, $18e_2$ und $21a_1$ stellen den Satz der d -artigen MOs dar, analog zum $12h_g$ in $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$. Das $20a_1$ stellt die totalsymmetrische Wechselwirkung der Zn-Atome mit dem s -AO von Ruthenium dar. Es werden außerdem je ein weiterer p -artiger Satz ($19e_1$ und $18b_2$) und ein d -artiger MO-Satz ($18e_3$, $17e_2$ und $19a_1$) gefunden, in denen allerdings die AO-Beteiligungen von Ru geringer sind. Das $14a_1$ -MO ist das energetisch niedrigste Valenz-MO von $[\text{Ru}(\text{ZnH})_{10}]$ und zeigt eine Bindung von d_σ -AOs der Zn-Atome mit dem s -AO von Ru, analog zum $7a_g$ von $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$.

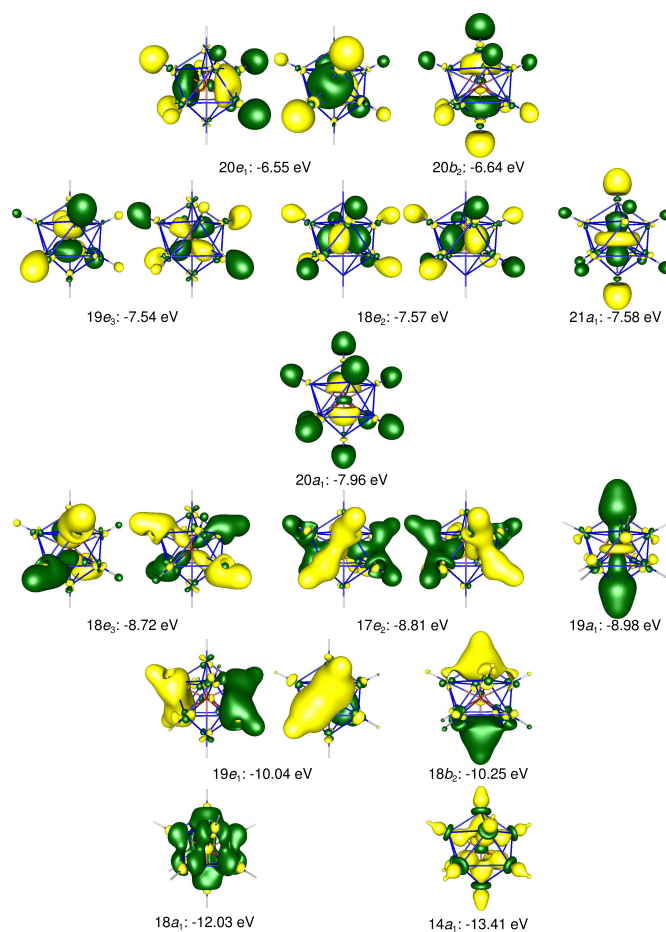


Abbildung 5.26: Valenz-MOs von $[Ru(ZnH)_{10}]$ mit AO-Beiträgen des Ru-Atoms.

Wie im Falle der Ikosaeder $[M(EH)_{12}]$ und der anderen bisher diskutierten Verbindungen werden Zn–Zn-Orbitalwechselwirkungen hauptsächlich über die p -artigen MOs beschrieben, was zu sehr geringen Bindungsordnungen führen sollte. Dies spiegelt sich auch in den Wiberg-Bindungsindizes (WBI) wider (Tabelle 5.29). Die WBI sind ähnlich jenen in den bisher untersuchten Verbindungen. Radiale M–E-Bindungen haben WBI von 0.4 bis 0.5 während tangential E–E-Bindungen WBI von ~ 0.1 haben. Die E_a – E_a -Kernabstände sind die längsten in den Molekülen und haben auch die niedrigsten WBI (~ 0.05).

Die Elektronendichte weist in den meisten Fällen keine bindungskritischen Punkte auf, die radiale Bindungen repräsentieren. Wie bei den $[M(EH)_{12}]$ gibt es allerdings drei Verbindungen, $[Fe(CdH)_{10}]$, $[Fe(HgH)_{12}]$ und $[Ru(HgH)_{10}]$, in denen für einige der direkten E–E-Wechselwirkungen Bindungspfade gefunden werden. Im Falle von $[Fe(CdH)_{10}]$ und $[Ru(HgH)_{10}]$ sind dies die E_a – E_b -Bindungen, die auch jeweils die geringsten E–

Tabelle 5.29: Wiberg-Bindungsindizes (WBI) der M-E- und E-E-Bindungen in den Verbindungen $[M(EH)_{10}]$, berechnet mit BP86/TZVPP.

	M-E _a	M-E _b	E _a -E _b	E _a -E _a	E _a -E' _a
$[Fe(ZnH)_{10}]$	0.41	0.43	0.12	0.06	0.10
$[Fe(CdH)_{10}]$	0.45	0.43	0.13	0.06	0.12
$[Fe(HgH)_{10}]$	0.42	0.42	0.14	0.06	0.13
$[Ru(ZnH)_{10}]$	0.49	0.51	0.13	0.06	0.12
$[Ru(CdH)_{10}]$	0.52	0.52	0.14	0.06	0.13
$[Ru(HgH)_{10}]$	0.48	0.49	0.15	0.06	0.14
$[Os(ZnH)_{10}]$	0.47	0.50	0.11	0.05	0.10
$[Os(CdH)_{10}]$	0.49	0.51	0.12	0.05	0.11
$[Os(HgH)_{10}]$	0.47	0.48	0.13	0.05	0.12

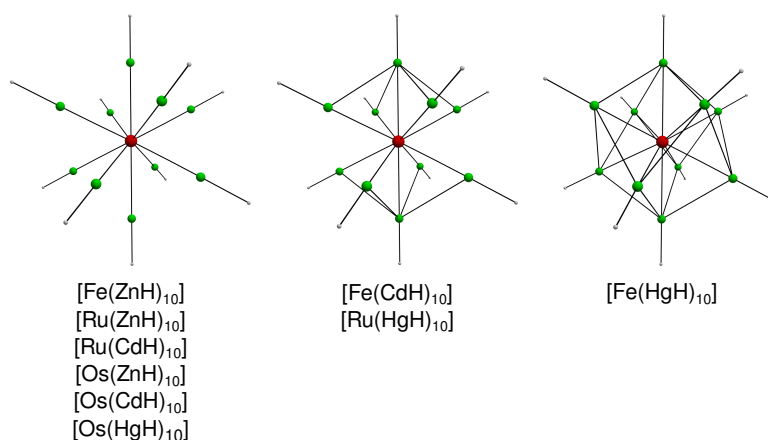


Abbildung 5.27: Repräsentation der molekularen Graphen von $[M(EH)_{10}]$ nach der Bader-Analyse.

E-Abstände in diesen Molekülen aufweisen, in $[Fe(HgH)_{10}]$ außerdem noch die $E_a-E'_a$ -Bindungen, die etwas länger sind. Für die E_a-E_a -Wechselwirkungen, die die längsten direkten E-E-Abstände haben, werden in keinem der untersuchten Fälle Bindungspfade gefunden. Wie in den $[M(EH)_{12}]$ fördern leichte Zentralatome M und schwere Ligandenatome E die Ausbildung der tangentialen Bindungspfade.

Für die Energiedekompositionsanalysen der Wechselwirkungen $M + (EH)_{10}$ sind verschiedene elektronische Zustände der Fragmente denkbar. Bei der Beurteilung der sinnvollsten Beschreibung gilt dabei, wie bereits in Abschnitt 5.2.1.2 diskutiert, dass eine möglichst geringe Orbitalwechselwirkung auf eine gute Beschreibung hinweist. In Tabelle 5.30 finden sich Ergebnisse der EDA von $[Ru(ZnH)_{10}]$ für verschiedene elektronische Zustände.

Die eindeutig geringste Orbitalstabilisierung ergibt sich bei der Durchführung der

Tabelle 5.30: Ergebnisse der EDA von $Ru(ZnH)_{10}$. Fragmente $Ru + (ZnH)_{10}$ mit unterschiedlichen Ladungen und elektronischen Zuständen. Berechnet mit BP86/TZ2P+- Energien in kcal/mol.

	$Ru^2 + (s^1 d^5) + [(ZnH)_{10}]^{2-}$ (septett)		$Ru^+ (s^2 d^5) + [(ZnH)_{10}]^-$ (sextett)		$Ru (s^2 d^6)^{[a]} + [(ZnH)_{10}]$ (quintett)		$Ru (s^0 d^8)^{[b]} + [(ZnH)_{10}]$ (triplett)		$Ru (s^0 d^8)^{[c]} + [(ZnH)_{10}]$ (singulett)	
ΔE_{int}	-956.2		-655.0		-467.1		-344.3		-392.6	
ΔE_{Pauli}	448.1		541.2		663.3		484.6		477.4	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[d]}$	-518.0	(36.9%)	-403.5	(33.7%)	-551.6	(48.8%)	-529.0	(63.8%)	-531.1	(61.1%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[d]}$	-886.3	(63.1%)	-792.7	(66.3%)	-578.9	(51.2%)	-299.9	(36.2%)	-338.9	(39.0%)
$\Delta E(a_1) (s, d_{z^2})^{[e]}$	-212.2	(24.0%)	-258.4	(32.6%)	-231.6	(40.0%)	-69.3	(23.1%)	-94.1	(27.8%)
$\Delta E(a_2)^{[e]}$	-0.3	(<0.1%)	-0.2	(<0.1%)	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)
$\Delta E(b_1)^{[e]}$	-0.5	(0.1%)	-0.3	(<0.1%)	-0.1	(<0.1%)	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)
$\Delta E(b_2) (p_z)^{[e]}$	-35.2	(4.0%)	-21.2	(2.7%)	-9.0	(1.6%)	-4.6	(1.5%)	-5.2	(1.5%)
$\Delta E(e_1) (p_x, p_y)^{[e]}$	-65.4	(7.4%)	-40.4	(5.1%)	-18.8	(3.3%)	-7.4	(2.5%)	-7.7	(2.3%)
$\Delta E(e_2) (d_{x^2-y^2}, d_{xy})^{[e]}$	-291.7	(32.9%)	-241.0	(30.4%)	-168.2	(29.1%)	-122.8	(41.0%)	-115.4	(34.1%)
$\Delta E(e_3) (d_{xz}, d_{yz})^{[e]}$	-280.9	(31.7%)	-231.3	(29.2%)	-151.1	(26.1%)	-95.7	(31.9%)	-116.5	(34.4%)

[a] Das d_{z^2} AO ist doppelt besetzt.

[b] Das d_{z^2} AO ist unbesetzt.

[c] Die d_{xz} und d_{yz} AOs sind einfach besetzt.

[d] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[e] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

EDA mit neutralen Triplett-Fragmenten, wobei die d_{xz} - und d_{yz} -AOs von Ru und die entsprechenden e_3 -Fragmentorbitale von $(\text{ZnH})_{10}$ einfach besetzt sind. In diesen Orbitalen finden demnach Elektronenpaarbindungen statt. Die Donierung in das s -AO von Ru und die Rückdonierung aus dem d_{z^2} können in der EDA nicht unterschieden werden. Da diese Unterscheidung mit der EDA-NOCV möglich ist, werden für alle $[\text{M}(\text{EH})_{10}]$ deren Ergebnisse hier diskutiert. Zum Vergleich finden sich die entsprechenden EDA-Resultate in Tabelle A.7 im Anhang. Die Ergebnisse sind, abgesehen von der genaueren Dekomposition von ΔE_{orb} durch die EDA-NOCV, in beiden Analysen identisch. EDA der neutralen Fragmente im Singulett-Zustand ($s^0 d^8$ am M) geben in allen Fällen höhere Orbitalbeiträge (siehe Tabellen A.8 im Anhang für EDA-Ergebnisse aller $[\text{M}(\text{EH})_{10}]$ und 5.34 für EDA-NOCV-Ergebnisse der Zn-Verbindungen).

In Abbildung 5.28 sind die entsprechenden NOCV-Deformationsdichten der Triplett-Fragmente grafisch dargestellt. Die Deformationsdichten $\rho_{\text{def}}(2\alpha)$, $\rho_{\text{def}}(3\alpha)$, $\rho_{\text{def}}(1\beta)$ und $\rho_{\text{def}}(2\beta)$ beschreiben die Elektronenpaarbindungen, die insgesamt -95.8 kcal/mol zu den Orbitalwechselwirkungen beitragen, in Übereinstimmung mit dem Resultat der EDA (Tabelle 5.30). Die Donierung der ungepaarten β -Elektronen in die einfach besetzten d -AOs am Ru und die Rückdonierung der α -Elektronen aus diesen d -AOs in das $(\text{ZnH})_{10}$ -Fragment liefern ungefähr gleich große Stabilisierungen. Die Deformationsdichten $\rho_{\text{def}}(4\alpha)$, $\rho_{\text{def}}(5\alpha)$, $\rho_{\text{def}}(4\beta)$ und $\rho_{\text{def}}(5\beta)$ beschreiben die Rückdonierungen in der irreduziblen Darstellung e_2 . Die Beiträge addieren sich zu -122.8 kcal/mol, ebenfalls übereinstimmend mit den entsprechenden Ergebnissen der EDA. In $\rho_{\text{def}}(1\alpha)$, $\rho_{\text{def}}(6\alpha)$, $\rho_{\text{def}}(3\beta)$ und $\rho_{\text{def}}(6\beta)$ sind die Orbitalwechselwirkungen der irreduziblen Darstellung a_1 repräsentiert. Diese können aufgrund der Form der Deformationsdichten eindeutig der d_{z^2} -artigen Rückdonierung und der s -artigen Donierung zugeordnet werden. Die Donierung in das s -AO [$\rho_{\text{def}}(6\alpha)$ und $\rho_{\text{def}}(6\beta)$; -7.6 kcal/mol] liefert einen deutlich kleineren Beitrag als die Rückdonierung aus dem d_{z^2} -AO [-61.8 kcal/mol, $\rho_{\text{def}}(1\alpha)$ und $\rho_{\text{def}}(3\beta)$]. Auch die Summe dieser Beiträge reproduziert sehr gut das Resultat der normalen EDA. Für alle drei d -artigen Rückdonierungen ($d_{x^2-y^2}$, d_{xy} und d_{z^2}) ergeben sich nahezu exakt gleich große Orbitalbeiträge. Im Fall der $[\text{M}(\text{EH})_8]$ waren die d_{z^2} -artigen Rückdonierungen deutlich kleiner als die anderen d -artigen. Dies wurde damit erklärt, dass in den $[\text{M}(\text{EH})_8]$ keine Ligandenatome auf der z -Achse liegen, die Lappen des d_{z^2} -Orbitals daher mit keinem Liganden überlappen. Im Fall der zweifach überkappten Antiprismen liegen nun solche Ligandenatome in passender Richtung vor. Die Deformationsdichten $\rho_{\text{def}}(7\alpha)$ bis $\rho_{\text{def}}(9\alpha)$ und $\rho_{\text{def}}(7\beta)$ bis $\rho_{\text{def}}(9\beta)$ beschreiben die Donierung in die leeren p -AOs am Ru.

Identische Zuordnungen für alle $[\text{M}(\text{EH})_{10}]$ finden sich in den Tabellen 5.31 bis 5.33.

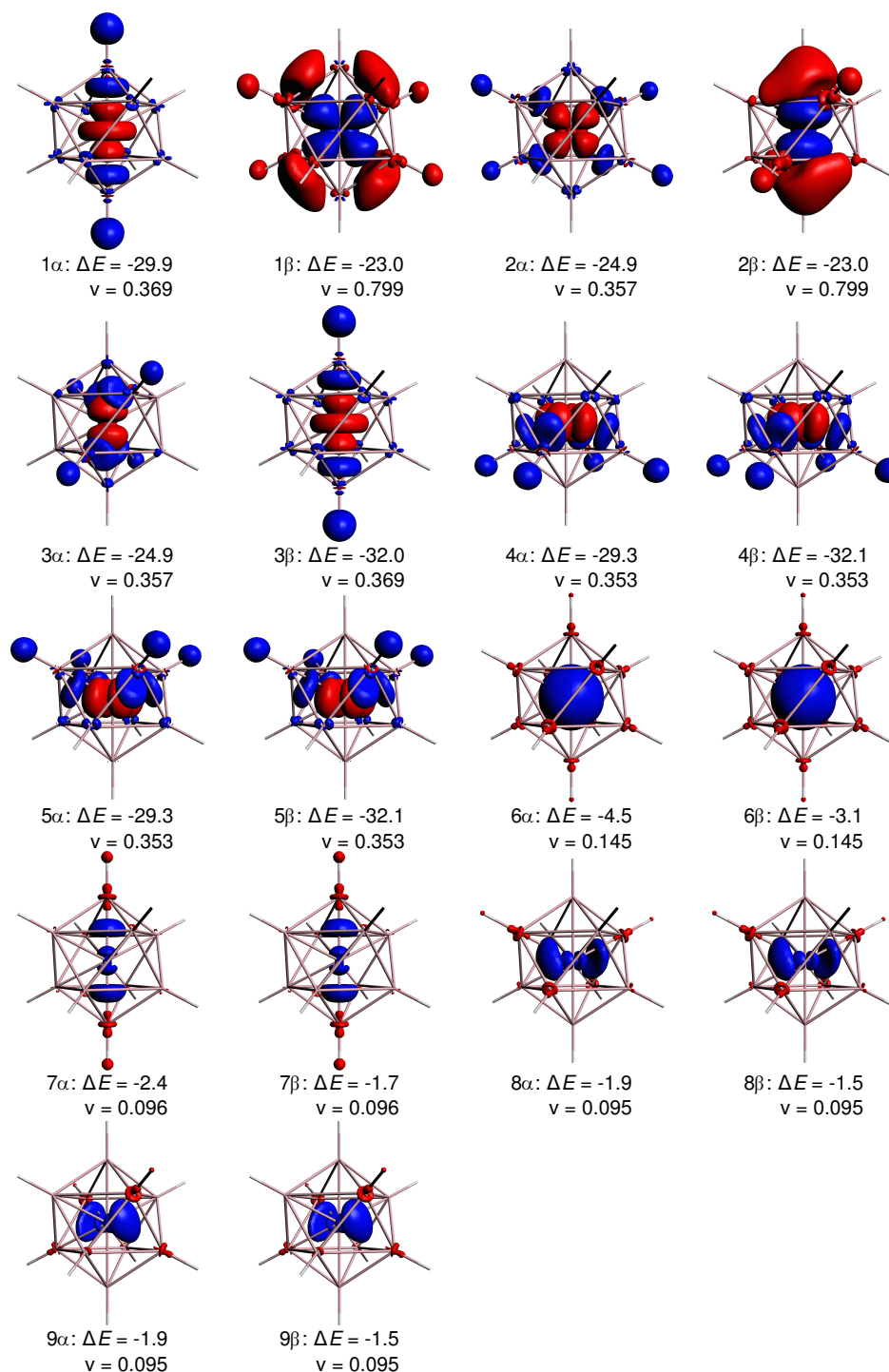


Abbildung 5.28: NOCV-Deformationsdichten von $[\text{Ru}(\text{ZnH})_{10}]$. Fragmente $\text{Ru} + (\text{ZnH})_{10}$ im Triplett-Zustand. Ungepaarte α -Elektronen am Ru und ungepaarte β -Elektronen am $(\text{ZnH})_{10}$. Während der Bindungsbildung wird Elektronendichte aus den roten in die blauen Bereiche verschoben. Energiebeiträge ΔE in kcal/mol und NOCV-Eigenwerte v in e.

Tabelle 5.31: Ergebnisse der EDA-NOCV von $[M(\text{ZnH})_{10}]$. Die Fragmente $M(s^0 d^8)^{[a]}$ und $(\text{ZnH})_{10}$ sind im Triplett-Zustand in D_{4d} -Symmetrie. Berechnet mit BP86/TZ2P+. Energien in kcal/mol.

	Fe + $(\text{ZnH})_{10}$	Ru + $(\text{ZnH})_{10}$	Os + $(\text{ZnH})_{10}$
ΔE_{int}	-324.5	-344.3	-422.0
ΔE_{Pauli}	379.9	484.6	562.2
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[b]}$	-444.7 (63.1%)	-529.0 (63.8%)	-640.0 (65.0%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[b]}$	-259.7 (36.9%)	-299.9 (36.2%)	-344.2 (35.0%)
$\Delta E(1\alpha)^{[c]}$	-36.8 (d_{z^2} ; 0.383)	-29.8 (d_{z^2} ; 0.369)	-30.4 (d_{z^2} ; 0.378)
$\Delta E(2\alpha)^{[c]}$	-31.7 (d_{xz} ; 0.373)	-24.9 (d_{xz} ; 0.357)	-25.8 (d_{xz} ; 0.370)
$\Delta E(3\alpha)^{[c]}$	-31.7 (d_{yz} ; 0.373)	-24.9 (d_{yz} ; 0.357)	-25.8 (d_{yz} ; 0.370)
$\Delta E(4\alpha)^{[c]}$	-36.5 ($d_{x^2-y^2}$; 0.363)	-29.3 ($d_{x^2-y^2}$; 0.353)	-30.2 ($d_{x^2-y^2}$; 0.365)
$\Delta E(5\alpha)^{[c]}$	-36.5 (d_{xy} ; 0.363)	-29.3 (d_{xy} ; 0.353)	-30.2 (d_{xy} ; 0.365)
$\Delta E(6\alpha)^{[c]}$	-3.7 (s ; 0.147)	-4.5 (s ; 0.145)	-12.0 (s ; 0.226)
$\Delta E(7\alpha)^{[c]}$	-2.3 (p_x ; 0.114)	-2.4 (p_z ; 0.096)	-3.6 (p_z ; 0.112)
$\Delta E(8\alpha)^{[c]}$	-2.3 (p_y ; 0.114)	-1.9 (p_x ; 0.095)	-3.0 (p_x ; 0.111)
$\Delta E(9\alpha)^{[c]}$	-2.8 (p_z ; 0.113)	-1.9 (p_y ; 0.095)	-3.0 (p_y ; 0.111)
$\Delta E(1\beta)^{[c]}$	+24.0 (d_{xz} ; 0.807)	-23.0 (d_{xz} ; 0.799)	-31.6 (d_{xz} ; 0.772)
$\Delta E(2\beta)^{[c]}$	+24.0 (d_{yz} ; 0.807)	-23.0 (d_{yz} ; 0.799)	-31.6 (d_{yz} ; 0.772)
$\Delta E(3\beta)^{[c]}$	-39.5 (d_{z^2} ; 0.383)	-32.0 (d_{z^2} ; 0.369)	-32.9 (d_{z^2} ; 0.378)
$\Delta E(4\beta)^{[c]}$	-40.0 ($d_{x^2-y^2}$; 0.363)	-32.1 ($d_{x^2-y^2}$; 0.354)	-33.0 ($d_{x^2-y^2}$; 0.365)
$\Delta E(5\beta)^{[c]}$	-40.0 (d_{xy} ; 0.363)	-32.1 (d_{xy} ; 0.354)	-33.0 (d_{xy} ; 0.365)
$\Delta E(6\beta)^{[c]}$	-2.3 (s ; 0.147)	-3.1 (s ; 0.145)	-9.6 (s ; 0.226)
$\Delta E(7\beta)^{[c]}$	-1.7 (p_x ; 0.114)	-1.7 (p_z ; 0.096)	-2.6 (p_z ; 0.112)
$\Delta E(8\beta)^{[c]}$	-1.7 (p_y ; 0.114)	-1.5 (p_x ; 0.095)	-2.4 (p_x ; 0.111)
$\Delta E(9\beta)^{[c]}$	-1.8 (p_z ; 0.113)	-1.5 (p_y ; 0.095)	-2.4 (p_y ; 0.111)
$\sum \Delta E(s)^{[d]}$	-6.0 (2.3%)	-7.6 (2.5%)	-21.6 (6.3%)
$\sum \Delta E(d)^{[d]}$	-244.7 (94.2%)	-280.4 (93.5%)	-304.5 (88.5%)
$\sum \Delta E(p)^{[d]}$	-12.6 (4.9%)	-10.9 (3.6%)	-17.0 (4.9%)
Rest	+3.6 (-1.4%)	-1.0 (0.3%)	+8.9 (-2.6%)

[a] Die d_{xy} und d_{yz} -AOs der Zentralatome sind einfach besetzt. Diese ungepaarten Elektronen besitzen α -Spin.

[b] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[c] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[d] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

Tabelle 5.32: Ergebnisse der EDA-NOCV von $[M(CdH)_{10}]$. Die Fragmente $M(s^0d^8)^{[a]}$ und $(CdH)_{10}$ sind im Triplett-Zustand in D_{4d} -Symmetrie. Berechnet mit BP86/TZ2P+. Energien in kcal/mol.

	Fe + $(CdH)_{10}$	Ru + $(CdH)_{10}$	Os + $(CdH)_{10}$
ΔE_{int}	-289.5	-308.5	-379.1
ΔE_{Pauli}	307.3	395.0	464.1
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[b]}$	-375.9 (63.0%)	-446.4 (63.5%)	-541.9 (64.3%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[b]}$	-220.8 (37.0%)	-257.1 (36.5%)	-301.2 (35.7%)
$\Delta E(1\alpha)^{[c]}$	-30.8 (d_{z^2} ; 0.411)	-23.8 (d_{z^2} ; 0.380)	-24.6 (d_{z^2} ; 0.389)
$\Delta E(2\alpha)^{[c]}$	-24.2 (d_{xz} ; 0.377)	-23.7 ($d_{x^2-y^2}$; 0.359)	-20.1 (d_{xz} ; 0.373)
$\Delta E(3\alpha)^{[c]}$	-24.2 (d_{yz} ; 0.377)	-23.7 (d_{xy} ; 0.359)	-20.1 (d_{yz} ; 0.373)
$\Delta E(4\alpha)^{[c]}$	-30.0 ($d_{x^2-y^2}$; 0.377)	-19.0 (d_{xz} ; 0.359)	-24.6 ($d_{x^2-y^2}$; 0.372)
$\Delta E(5\alpha)^{[c]}$	-30.0 (d_{xy} ; 0.377)	-19.0 (d_{yz} ; 0.359)	-24.6 (d_{xy} ; 0.372)
$\Delta E(6\alpha)^{[c]}$	-4.9 (s ; 0.160)	-5.5 (s ; 0.154)	-13.6 (s ; 0.242)
$\Delta E(7\alpha)^{[c]}$	-2.5 (p_x ; 0.109)	-2.5 (p_z ; 0.091)	-3.6 (p_z ; 0.107)
$\Delta E(8\alpha)^{[c]}$	-2.5 (p_y ; 0.109)	-2.1 (p_x ; 0.091)	-3.1 (p_x ; 0.107)
$\Delta E(9\alpha)^{[c]}$	-2.8 (p_z ; 0.108)	-2.1 (p_y ; 0.091)	-3.1 (p_y ; 0.107)
$\Delta E(1\beta)^{[c]}$	+21.0 (d_{xz} ; 0.820)	-21.9 (d_{xz} ; 0.814)	-29.5 (d_{xz} ; 0.790)
$\Delta E(2\beta)^{[c]}$	+21.0 (d_{yz} ; 0.820)	-21.9 (d_{yz} ; 0.814)	-29.5 (d_{yz} ; 0.790)
$\Delta E(3\beta)^{[c]}$	-33.6 (d_{z^2} ; 0.411)	-26.0 (d_{z^2} ; 0.380)	-27.0 (d_{z^2} ; 0.389)
$\Delta E(4\beta)^{[c]}$	-33.4 ($d_{x^2-y^2}$; 0.377)	-26.4 ($d_{x^2-y^2}$; 0.359)	-27.4 ($d_{x^2-y^2}$; 0.372)
$\Delta E(5\beta)^{[c]}$	-33.4 (d_{xy} ; 0.377)	-26.4 (d_{xy} ; 0.359)	-27.4 (d_{xy} ; 0.372)
$\Delta E(6\beta)^{[c]}$	-3.4 (s ; 0.160)	-4.0 (s ; 0.154)	-11.0 (s ; 0.242)
$\Delta E(7\beta)^{[c]}$	-1.9 (p_x ; 0.109)	-1.8 (p_z ; 0.091)	-2.7 (p_z ; 0.107)
$\Delta E(8\beta)^{[c]}$	-1.9 (p_y ; 0.109)	-1.6 (p_x ; 0.091)	-2.5 (p_x ; 0.107)
$\Delta E(9\beta)^{[c]}$	-2.0 (p_z ; 0.108)	-1.6 (p_y ; 0.091)	-2.5 (p_y ; 0.107)
$\sum \Delta E(s)^{[d]}$	-8.3 (3.8%)	-9.5 (3.7%)	-24.6 (8.2%)
$\sum \Delta E(d)^{[d]}$	-197.6 (89.5%)	-231.8 (84.3%)	-254.8 (84.6%)
$\sum \Delta E(p)^{[d]}$	-13.6 (6.2%)	-11.7 (4.6%)	-17.5 (5.8%)
Rest	-1.3 (0.6%)	-4.1 (1.6%)	-4.3 (1.4%)

[a] Die d_{xy} und d_{yz} -AOs der Zentralatome sind einfach besetzt. Diese ungepaarten Elektronen besitzen α -Spin.

[b] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[c] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[d] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

Tabelle 5.33: Ergebnisse der EDA-NOCV von $[M(\text{HgH})_{10}]$. Die Fragmente $M(s^0d^8)^{[a]}$ und $(\text{HgH})_{10}$ sind im Triplett-Zustand in D_{4d} -Symmetrie. Berechnet mit BP86/TZ2P+. Energien in kcal/mol.

	Fe + $(\text{HgH})_{10}$	Ru + $(\text{HgH})_{10}$	Os + $(\text{HgH})_{10}$
ΔE_{int}	-302.2	-320.5	-391.4
ΔE_{Pauli}	352.0	433.2	511.2
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[b]}$	-399.5 (61.1%)	-461.6 (61.3%)	-561.1 (62.2%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[b]}$	-254.7 (38.9%)	-292.1 (38.8%)	-341.5 (37.8%)
$\Delta E(1\alpha)^{[c]}$	-36.0 (d_{z^2} ; 0.430)	-28.4 (d_{z^2} ; 0.403)	-29.5 (d_{z^2} ; 0.413)
$\Delta E(2\alpha)^{[c]}$	-35.3 ($d_{x^2-y^2}$; 0.397)	-28.4 ($d_{x^2-y^2}$; 0.385)	-29.7 ($d_{x^2-y^2}$; 0.397)
$\Delta E(3\alpha)^{[c]}$	-35.3 (d_{xy} ; 0.397)	-28.4 (d_{xy} ; 0.385)	-29.7 (d_{xy} ; 0.397)
$\Delta E(4\alpha)^{[c]}$	-28.0 (d_{xz} ; 0.386)	-22.4 (d_{xz} ; 0.374)	-23.8 (d_{xz} ; 0.389)
$\Delta E(5\alpha)^{[c]}$	-28.0 (d_{yz} ; 0.386)	-22.4 (d_{yz} ; 0.374)	-23.8 (d_{yz} ; 0.389)
$\Delta E(6\alpha)^{[c]}$	-5.0 (s ; 0.161)	-5.7 (s ; 0.156)	-13.6 (s ; 0.240)
$\Delta E(7\alpha)^{[c]}$	-2.5 (p_x ; 0.110)	-2.6 (p_z ; 0.095)	-3.7 (p_z ; 0.111)
$\Delta E(8\alpha)^{[c]}$	-2.5 (p_y ; 0.110)	-2.2 (p_x ; 0.095)	-3.2 (p_x ; 0.110)
$\Delta E(9\alpha)^{[c]}$	-2.9 (p_z ; 0.110)	-2.2 (p_y ; 0.095)	-3.2 (p_y ; 0.110)
$\Delta E(1\beta)^{[c]}$	+25.4 (d_{xz} ; 0.820)	-19.7 (d_{xz} ; 0.810)	-28.0 (d_{xz} ; 0.785)
$\Delta E(2\beta)^{[c]}$	+25.4 (d_{yz} ; 0.820)	-19.7 (d_{yz} ; 0.810)	-28.0 (d_{yz} ; 0.785)
$\Delta E(3\beta)^{[c]}$	-38.8 (d_{z^2} ; 0.430)	-30.7 (d_{z^2} ; 0.403)	-32.0 (d_{z^2} ; 0.413)
$\Delta E(4\beta)^{[c]}$	-39.0 ($d_{x^2-y^2}$; 0.397)	-31.4 ($d_{x^2-y^2}$; 0.385)	-32.6 ($d_{x^2-y^2}$; 0.397)
$\Delta E(5\beta)^{[c]}$	-39.0 (d_{xy} ; 0.397)	-31.4 (d_{xy} ; 0.385)	-32.6 (d_{xy} ; 0.397)
$\Delta E(6\beta)^{[c]}$	-3.4 (s ; 0.161)	-4.2 (s ; 0.156)	-11.1 (s ; 0.240)
$\Delta E(7\beta)^{[c]}$	-1.9 (p_x ; 0.110)	-1.9 (p_z ; 0.095)	-2.9 (p_z ; 0.110)
$\Delta E(8\beta)^{[c]}$	-1.9 (p_y ; 0.110)	-1.7 (p_x ; 0.095)	-2.6 (p_x ; 0.110)
$\Delta E(9\beta)^{[c]}$	-2.1 (p_z ; 0.110)	-1.7 (p_y ; 0.095)	-2.6 (p_y ; 0.110)
$\sum \Delta E(s)^{[d]}$	-8.4 (3.3%)	-9.9 (3.4%)	-24.7 (7.2%)
$\sum \Delta E(d)^{[d]}$	-228.6 (89.8%)	-262.9 (90.0%)	-289.7 (84.8%)
$\sum \Delta E(p)^{[d]}$	-13.8 (5.4%)	-12.3 (4.2%)	-18.2 (5.3%)
Rest	-3.9 (1.5%)	-7.0 (2.4%)	-8.9 (2.6%)

[a] Die d_{xy} und d_{yz} -AOs der Zentralatome sind einfach besetzt. Diese ungepaarten Elektronen besitzen α -Spin.

[b] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[c] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[d] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

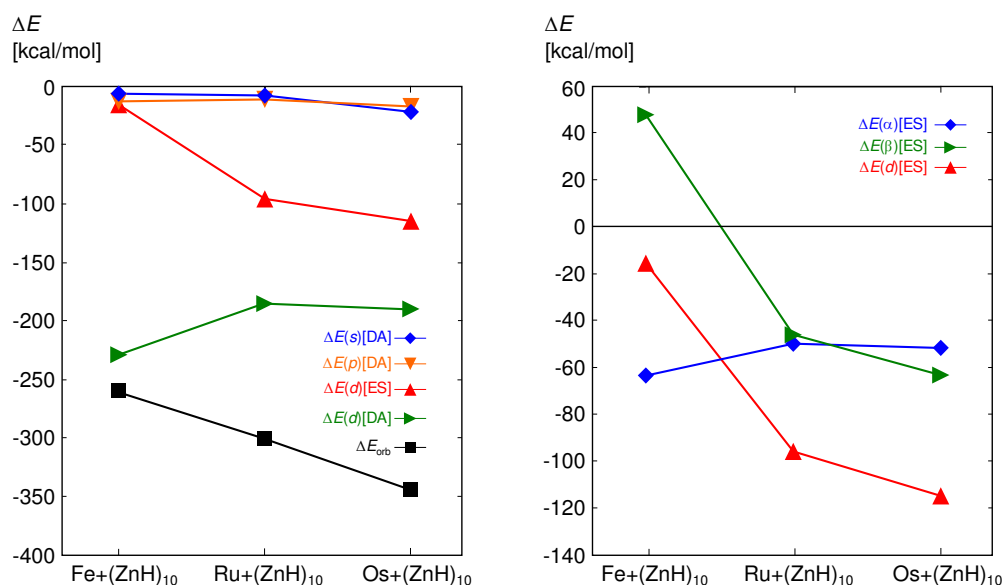


Abbildung 5.29: ΔE_{orb} und die Dekomposition in NOCV-Beiträge für $M + (ZnH)_{10}$ in Triplet-Zuständen. Links: Darstellung von ΔE_{orb} , sowie der Aufteilung in s -artige ($\Delta E(s)[DA]$), p -artige ($\Delta E(p)[DA]$) und d -artige Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen ($\Delta E(d)[DA]$) sowie d -artige Elektronenpaarbindungen ($\Delta E(d)[ES]$). Rechts: $\Delta E(d)[ES]$ und dessen Aufspaltung in α - und β -Beiträge. Die β -Beiträge repräsentieren die Donierung aus dem $(EH)_{10}$ -Fragment in einfach besetzte d_{xz} - und d_{yz} -AOs am Zentralatom und die α -Beiträge die entsprechende Rückdonierung.

Für jeweils gleiche Liganden zeigen ΔE_{int} , ΔE_{Pauli} , ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} monoton steigende Trends $Os > Ru > Fe$ bezüglich steigender Ordnungszahl des Zentralatoms. Die Trends von ΔE_{elstat} und ΔE_{Pauli} wurden so auch in allen anderen bisher diskutierten EDA von $M + (EH)_n$ gefunden und können auch auf gleiche Weise mit der diffuseren Elektronendichte der schwereren Zentralatome erklärt werden. Der Trend von ΔE_{orb} kann mit Hilfe der Beiträge der einzelnen Deformationsdichten erklärt werden.

Bei gleichen Fragmenten $(EH)_{10}$ zeigen die Energiebeiträge der Donierung in die leeren p -AOs an den Zentralatomen M einen V-förmigen Trend $Os > Fe > Ru$ bezüglich der Ordnungszahl von M (Beispielhaft für die Zn-Verbindungen in Abbildung 5.30 links). Die Beiträge der Donierung in die leeren s -AOs steigen mit steigender Ordnungszahl von M monoton an. Der große Anstieg der s -artigen Beiträge zwischen Ru und Os lässt sich mit dem Einfluss der relativistischen Effekte erklären, die die s -AOs stabilisieren und so ihre Akzeptorfähigkeit verbessern. Sowohl die s - als auch die p -artigen Beiträge liefern allerdings mit maximal 6% (p) bzw. 8% (s) nur einen geringen Anteil an ΔE_{orb} . Für die Rückdonierung aus den doppelt besetzten d -AOs (im Folgen-

den als Donor-Akzeptor-Rückdonierung [DA] bezeichnet) wird ein V-förmiger Trend $\text{Fe} > \text{Os} > \text{Ru}$ erhalten. Die Beiträge der Elektronenpaarbindungen (ES, *electron sharing*) zeigen einen monoton steigenden Trend $\text{Os} > \text{Ru} > \text{Fe}$ (Abbildung 5.30 links). Für die Eisenverbindungen ist dieser Beitrag klein (-7.7 kcal/mol pro Elektronenpaarbindung in $[\text{Fe}(\text{ZnH})_{10}]$), für die Osmiumverbindungen etwa so groß wie eine der d -artigen Donor-Akzeptor-Bindungen (-57.4 kcal/mol pro ES-Bindung, -63.3 kcal/mol für die DS-Rückdonierung aus dem d_{z^2} -AO in $[\text{Os}(\text{ZnH})_{10}]$). Die drastischen Unterschiede der Energiebeiträge der ES-Bindungen kompensieren den V-förmigen Trend der d -artigen DA-Bindungen über und dominieren somit den Trend für die gesamten ΔE_{orb} .

Während der V-förmige Trend der d -artigen DA-Wechselwirkungen mit dem bereits diskutierten Wechselspiel der besseren Orbitalüberlappung bei den leichten Homologen einerseits und der verbesserten Donorfähigkeit aufgrund der relativistischen Effekte bei den schwereren Homologen andererseits erklärt werden kann (vgl. Abschnitt 5.1.3.2 am Beispiel der achtfach koordinierten $[\text{M}(\text{EH})_8]$), zeigen die d -artigen ES-Bindungen ein ähnliches Verhalten wie die d -artigen ES-Bindungen in $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$. In der EDA-NOCV können diese ES-Bindungen als wechselseitige Hin- und Rückdonierung einzelner Elektronen in einfach besetzte Orbitale des anderen Fragments beschrieben werden. Während die Orbitalbeiträge der α -Elektronen (hier: Rückdonierung aus den einfach besetzten d_{xz} - und d_{yz} -AOs am M) einen flachen V-förmigen Trend $\text{Fe} > \text{Os} > \text{Ru}$, analog zu den d -artigen DA-Bindungen, beschreiben, verläuft der Trend der Beiträge der β -Elektronen (Donierung in die d_{xz} - und d_{yz} -AOs am M) nahezu parallel zum Verlauf der gesamten d -artigen ES-Bindungen (Abbildung 5.30 rechts). In den Eisenverbindungen ist dieser Beitrag der β -Elektronen repulsiv, wie auch in den ikosaedrischen Chromverbindungen (vgl. Abschnitt 5.1.1.2). Die Rückdonierung der α -Elektronen kompensiert diesen repulsiven Beitrag und führt so zu einer leicht attraktiven Energiebilanz der gesamten Elektronenpaarbindung. Für die Ru- und Os-Verbindungen sind die α -Elektronenbeiträge an den d -artigen ES-Bindungen etwa genauso groß wie die entsprechenden Beiträge der β -Elektronen.

Der V-förmige Trend des Rückdonierungsbeitrags der α -Elektronen kann wie die DA-Rückdonierungen aus doppelt besetzten d -AOs über die gegenläufigen Einflüsse der Orbitalüberlappung und der relativistischen Effekte (s. oben) erklärt werden (wie auch bereits bei den α -Beiträgen in $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$, vgl. Abschnitt 5.1.1.2). Der Trend der Beiträge der β -Elektronen (ES-Donierung) ergibt sich analog zu Abschnitt 5.1.1.2 aus der räumlichen Ausdehnung der Valenz- d -AOs der Zentralatome: Die diffuseren d -AOs der schweren Homologen begünstigen die Elektronendonierung aus dem Käfig weil weniger Elektron-Elektron-Abstoßung erzeugt wird.

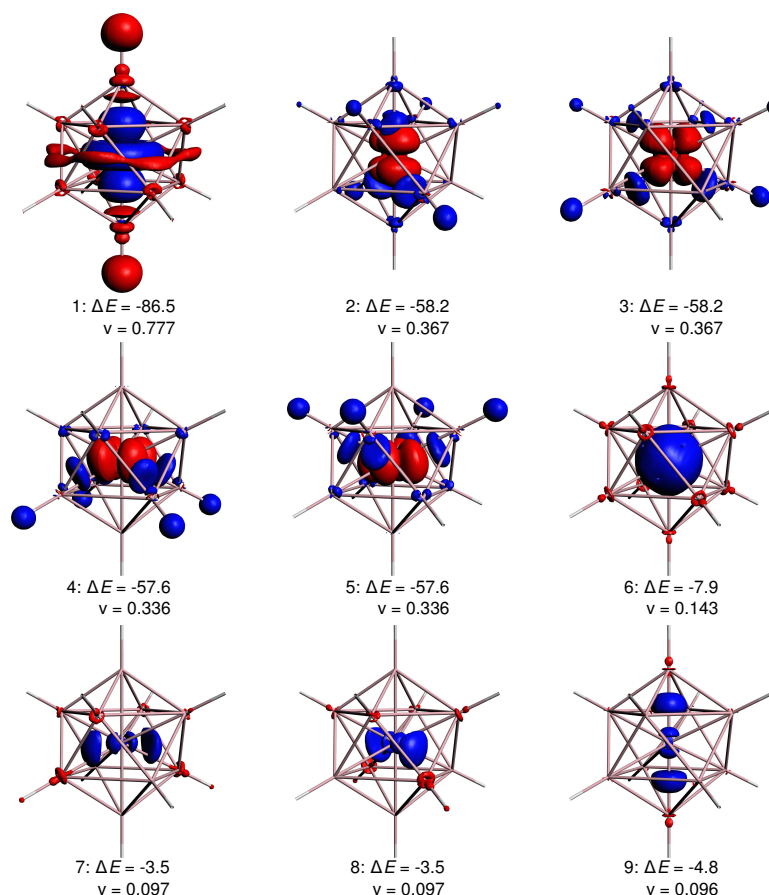


Abbildung 5.30: NOCV-Deformationsdichten von $[Ru(ZnH)_{10}]$. Fragmente $Ru + (ZnH)_{10}$ im Singulett-Zustand. Während der Bindungsbildung wird Elektronendichte aus den roten in die blauen Bereiche verschoben. Energiebeiträge ΔE in kcal/mol und NOCV-Eigenwerte v in e.

Im Vergleich zu den ikosaedrischen $[M(EH)_{12}]$ fällt auf, dass die absoluten Beiträge der β -Elektronen an den d -artigen ES-Bindungen in den hier diskutierten zehnfach koordinierten Verbindungen größer sind. In den neutralen $[M(EH)_{12}]$ dominieren sie zwar ebenfalls den Trend der gesamten d -artigen Wechselwirkungen, sind allerdings deutlich kleiner als die Rückdonierungsbeiträge der α -Elektronen (siehe Tabellen 5.4 bis 5.6 in Abschnitt 5.1.1.2). Ein Grund hierfür könnte die höhere effektive Kernladung der Elemente der Gruppe 8 sein, die die Donierung begünstigt.

Werden EDA-NOCV-Rechnungen der Fragmente $M + (ZnH)_{10}$ in neutralen Singulett-Zuständen durchgeführt (Tabelle 5.34, Abbildung 5.30), so ergeben sich für die s - und p -artigen Donierungsbeiträge ähnliche Werte wie im Fall der Triplett-Fragmente. Die d -artigen Rückdonierungen zeigen einen V-förmigen Trend $Fe > Os > Ru$,

Tabelle 5.34: Ergebnisse der EDA-NOCV von $[M(\text{ZnH})_{10}]$. Die Fragmente $M(s^0d^8)^{[a]}$ und $(\text{ZnH})_{10}$ sind im Singulett-Zustand in D_{4d} -Symmetrie. Energien in kcal/mol.

	Fe + $(\text{ZnH})_{10}$		Ru + $(\text{ZnH})_{10}$		Os + $(\text{ZnH})_{10}$	
ΔE_{int}	-380.5		-392.6		-468.8	
ΔE_{Pauli}	377.2		477.4		552.0	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[b]}$	-451.0	(59.5%)	-531.1	(61.1%)	-640.3	(62.7%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[b]}$	-306.6	(40.5%)	-338.9	(39.0%)	-380.5	(37.3%)
$\Delta E(1)^{[c]}$	-0.1	(d ; 0.790)	-86.5	(d ; 0.777)	-100.3	(d ; 0.750)
$\Delta E(2)^{[c]}$	-73.8	(d ; 0.387)	-58.2	(d ; 0.367)	-58.8	(d ; 0.375)
$\Delta E(3)^{[c]}$	-73.8	(d ; 0.387)	-58.2	(d ; 0.367)	-58.8	(d ; 0.375)
$\Delta E(4)^{[c]}$	-70.4	(d ; 0.343)	-57.6	(d ; 0.336)	-60.0	(d ; 0.352)
$\Delta E(5)^{[c]}$	-70.4	(d ; 0.343)	-57.6	(d ; 0.336)	-60.0	(d ; 0.352)
$\Delta E(6)^{[c]}$	-6.4	(s ; 0.146)	-7.9	(s ; 0.143)	-22.2	(s ; 0.224)
$\Delta E(7)^{[c]}$	-4.2	(p ; 0.117)	-3.5	(p ; 0.097)	-5.5	(p ; 0.113)
$\Delta E(8)^{[c]}$	-4.2	(p ; 0.117)	-3.5	(p ; 0.097)	-5.5	(p ; 0.113)
$\Delta E(9)^{[c]}$	-5.3	(p ; 0.110)	-4.8	(p ; 0.096)	-7.2	(p ; 0.112)
$\sum \Delta E(s)^{[d]}$	-6.4	(2.1%)	-7.9	(2.3%)	-22.2	(5.8%)
$\sum \Delta E(p)^{[d]}$	-13.7	(4.5%)	-11.8	(3.5%)	-18.2	(4.8%)
$\sum \Delta E(d)^{[d]}$	-288.5	(94.1%)	-318.1	(93.9%)	-337.9	(88.8%)
Rest	+2.0	(-0.1%)	-1.1	(<0.1%)	-2.2	(0.1%)

[a] Die d_{z^2} -AOs der Zentralatome sind unbesetzt.

[b] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[c] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[d] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

wie auch im Fall der Triplett-Fragmente. Diese Rückdonierungen finden bei den Singulett-Fragmenten allerdings aus vier d -AOs statt. Die Donierung in das leere d_{z^2} -AO dominiert den monoton steigenden Trend $\text{Os} > \text{Ru} > \text{Fe}$ von ΔE_{orb} . Sie liefert in der Eisenverbindung eine minimale Stabilisierung (-0.1 kcal/mol), in der Ruthenium- (-86.5 kcal/mol) und der Osmiumverbindung (-100.3 kcal/mol) hingegen die größten individuellen Beiträge zu ΔE_{orb} . Der Verlauf dieser Donierung ist damit der gleiche wie jener der Donierung von β -Elektronen in die einfach besetzten d -AOs im Fall der Triplett-Fragmente.

Hirshfeld-Partialladungen zeigen für alle untersuchten Verbindungen ein ähnliches Bild. Obwohl die Rückdonierungen in der EDA große Energiebeiträge liefern, sind nach der Partialladungsanalyse alle Zentralatome Netto-Akzeptoren (Tabelle 5.35). Dies wur-

Tabelle 5.35: BP86/TZ2P+ Hirshfeld-Partialladungen der Verbindungen $[M(EH)_{10}]$. Atombezeichnungen entsprechend Abbildung 5.25.

	M	E _a	E _b	H _a	H _b
$[Fe(ZnH)_{10}]$	-0.37	+0.19	+0.20	-0.16	-0.15
$[Fe(CdH)_{10}]$	-0.44	+0.20	+0.21	-0.16	-0.15
$[Fe(HgH)_{10}]$	-0.46	+0.16	+0.18	-0.12	-0.11
$[Ru(ZnH)_{10}]$	-0.15	+0.18	+0.18	-0.16	-0.16
$[Ru(CdH)_{10}]$	-0.28	+0.19	+0.20	-0.16	-0.15
$[Ru(HgH)_{10}]$	-0.27	+0.15	+0.16	-0.12	-0.12
$[Os(ZnH)_{10}]$	-0.29	+0.19	+0.19	-0.16	-0.16
$[Os(CdH)_{10}]$	-0.42	+0.20	+0.21	-0.16	-0.15
$[Os(HgH)_{10}]$	-0.42	+0.16	+0.17	-0.12	-0.12

de auch in allen anderen bisher untersuchten Verbindungen festgestellt. Die Position der Liganden hat keinen großen Einfluss auf dessen Partialladung. Zinkliganden donieren am wenigsten Elektronendichte zu den Zentralatomen. Zink ist nach der Allred-Rochow-Skala das elektronegativste Element der Gruppe 12 [170]. Ruthenium ist der schlechteste Akzeptor. Für die Verbindungen $[M(EH)_9]$ wurden die gleichen Ergebnisse erhalten: Auch dort ist der Betrag der negativen Partialladung des Zentralatoms aus der zweiten Übergangsmetallreihe am kleinsten. Nach Allred-Rochow sind die Elemente der zweiten Übergangsmetallreihe die elektropositivsten ihrer Gruppe. Insofern sind die Befunde der Hirshfeld-Analyse im Einklang mit den Elektronegativitäten dieser Skala. Es muss allerdings auch erwähnt werden, dass nach der Allred-Rochow-Skala die Zinkatome elektronegativer sind als die elektronenärmeren Zentralatome. Insofern wären insgesamt nach dieser Skala umgekehrte Vorzeichen der atomaren Partialladungen zu erwarten.

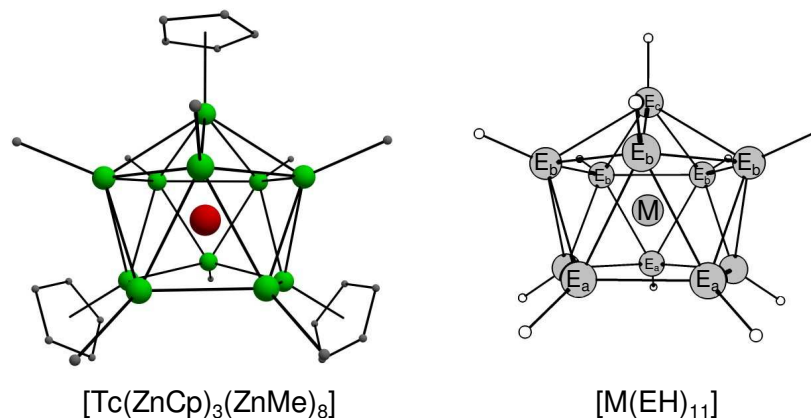


Abbildung 5.31: Minimumstrukturen von $[\text{Tc}(\text{ZnCp})_3(\text{ZnMe})_8]$ und den $[\text{M}(\text{EH})_{11}]$. Benennung der Atompositionen zur späteren Referenz.

5.2.3 Neutrale Verbindungen $[\text{M}(\text{ER})_{11}]$ mit der Koordinationszahl 11

Es sind noch keine elffach koordinierten Verbindungen des Typs $[\text{M}(\text{ER})_{11}]$ der hier untersuchten Klasse der zinkreichen Übergangsmetallverbindungen experimentell bekannt. Unter Anwendung des 18-Valenzelektronenkonzepts sollten Verbindungen des Typs $[\text{M}(\text{ER})_{11}]$ für Mangan, Technetium und Rhenium möglich sein. Ziel der im Folgenden vorgestellten Untersuchungen ist die Identifikation möglicher synthetischer Zielverbindungen sowie die Aufklärung der Bindungssituation in den entsprechenden Verbindungen zur Einordnung zwischen $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$ und $[\text{M}(\text{EH})_{10}]$.

5.2.3.1 Geometrien und Energien

Da ein Vergleich mit experimentellen Molekülstrukturen nicht möglich ist, werden hier nur die berechneten Geometrien diskutiert. Die Minimumstrukturen der Stammverbindungen sind C_{5v} -symmetrisch und stellen ein einfach überkapptes pentagonales Antiprisma dar (Abbildung 5.31). $[\text{Mn}(\text{CdH})_{11}]$ und $[\text{Mn}(\text{HgH})_{11}]$ haben allerdings kleine imaginäre Moden von -12 bzw. -6 cm^{-1} (Tabelle 5.36). In Anlehnung an $[\text{Mo}(\text{ZnCp}^*)_3(\text{ZnMe})_9]$ wurde außerdem die Minimumstruktur von $[\text{Tc}(\text{ZnCp})_3(\text{ZnMe})_8]$ als mögliche experimentell zugängliche Verbindung berechnet. Der TcZn_{11} -Metallkörper dieser Verbindung ist im Vergleich zu den Stammverbindungen leicht verzerrt (Abbildung 5.31). Das Strukturmotiv der Stammverbindungen lässt sich vom Ikosaeder ableiten, von dem eine Ecke entfernt wird. Im so erhaltenen einfach überkappten pentagonalen Antiprisma stehen die fünf E_a -Atome des nicht überkappten Pentagons enger zueinander ($d[\text{E}_a-\text{E}_a] = 2.602 \text{ \AA}$ in $[\text{Tc}(\text{ZnH})_{11}]$) als die fünf E_b -Atome des durch Atom E_c überkappten Fünfrings ($d[\text{E}_b-\text{E}_b] = 2.812 \text{ \AA}$ in $[\text{Tc}(\text{ZnH})_{11}]$, siehe

Tabelle 5.36: Kernabstände der berechneten Stammverbindungen mit der Koordinationszahl 11 in C_{5v} -Symmetrie sowie der hypothetischen experimentellen Zielverbindung $[Tc(ZnCp)_3(ZnMe)_8]$. Berechnet mit BP86/TZVPP. Kernabstände in Å. Siehe Abbildung 5.31 für die Benennung der Atompositionen E_a , E_b und E_c .

	M- E_a	M- E_b	M- E_c	E_a - E_a	E_b - E_b	E_a - E_b	E_b - E_c	i
$[Tc(ZnCp)_3(ZnMe)_8]$	2.618- 2.669	2.587- 2.609	2.581	2.608- 2.622	2.754- 2.861	2.749- 2.966	2.806- 2.878	0
$[Mn(ZnH)_{11}]$	2.588	2.509	2.526	2.549	2.726	2.790	2.764	0
$[Mn(CdH)_{11}]$	2.873	2.767	2.786	2.830	3.008	3.083	3.052	-12
$[Mn(HgH)_{11}]$	2.894	2.784	2.808	2.845	3.032	3.113	3.074	-6
$[Tc(ZnH)_{11}]$	2.647	2.584	2.606	2.602	2.812	2.870	2.849	0
$[Tc(CdH)_{11}]$	2.902	2.820	2.841	2.857	3.066	3.133	3.109	0
$[Tc(HgH)_{11}]$	2.924	2.833	2.860	2.872	3.087	3.162	3.127	0
$[Re(ZnH)_{11}]$	2.658	2.603	2.624	2.612	2.829	2.888	2.866	0
$[Re(CdH)_{11}]$	2.906	2.830	2.853	2.860	3.078	3.144	3.119	0
$[Re(HgH)_{11}]$	2.927	2.845	2.872	2.875	3.097	3.172	3.136	0

Abbildung 5.31 für die Bezeichnung der Positionen E_a , E_b und E_c).

Die M- E_a -Abstände zu den Liganden des nicht überkappten Fünfrings sind in allen Fällen die größten und die M- E_b -Abstände die kleinsten. Der größte M-E-Abstand in jedem $[M(EH)_{11}]$ ist kleiner als der M-E-Abstand in der entsprechenden ikosaedrischen Verbindung $[M(EH)_{12}]$ mit gleichem E und gleicher Periode von M (z.B. $d[Mo-Zn] = 2.684$ Å in $[Mo(ZnH)_{12}]$ vs. $d[Tc-Zn_a] = 2.647$ Å in $[Tc(ZnH)_{11}]$). Die M-E-Abstände in $[M(EH)_{11}]$ sind generell größer als jene der entsprechenden $[M(EH)_{10}]$ ($d[Tc-Zn] = 2.584 - 2.647$ Å in $[Tc(ZnH)_{11}]$ vs. $d[Ru-Zn] = 2.541 - 2.584$ Å in $[Ru(ZnH)_{10}]$).

Die tangentialen Kernabstände in den Molekülen $[M(EH)_{11}]$ sind vergleichsweise klein: E_a - E_a - und E_b - E_b -Abstände in $[M(EH)_{11}]$ sind kleiner als die E-E-Abstände in den vergleichbaren $[M(EH)_{12}]$. Die Abstände $d(E_a-E_b)$ und $d(E_b-E_c)$ sind allerdings größer als in den jeweiligen Ikosaedern.

Auch beim Vergleich mit den entsprechenden Verbindungen $[M(EH)_{10}]$ mit gleichem E und gleicher Periode von M finden sich z.T. kleinere und z.T. größere tangentiale Kernabstände in $[M(EH)_{11}]$. Der Grund ist, dass im Falle von $[M(EH)_{11}]$ eine relativ ungleichmäßige Verteilung der elf Liganden über die Koordinationssphäre des Zentralatoms stattfindet. Es wurde auch versucht, eine C_{2v} -symmetrische Struktur mit einem überkappten Pentagon und einem überkappten Viereck zu optimieren. Diese Strukturen waren allerdings keine Minima auf der Potentialhyperfläche. Geometrieoptimierungen führten zu den hier vorgestellten C_{5v} -symmetrischen Strukturen.

Zur Abschätzung der Synthetisierbarkeit und relativen Stabilität der Verbindungen

Tabelle 5.37: Energien der Reaktionen $[M(\text{GaH})_5(\text{GaH}_2)] + 11 \text{EH}_2 \rightarrow [M(\text{EH})_{11}] + 6 \text{GaH}_3$ mit (ΔE_o) und ohne (ΔE_e) Nullpunktschwingungskorrekturen (ZPE) in kcal/mol. Einzelpunktrechnungen auf BP86/TZVPP-Minimumstrukturen. ZPE wurden den Frequenzrechnungen mit BP86/TZVPP entnommen.

	BP86/ TZVPP		B3LYP/ TZVPP	PBE/ TZVPP	PBE0/ TZVPP	SVWN/ TZVPP	TPSS/ TZVPP	TPSSH/ TZVPP
	ΔE_e	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o
$[\text{Mn}(\text{ZnH})_{11}]$	-59.1	-54.8	-22.3	-68.7	-57.6	-123.6	-80.0	-72.9
$[\text{Mn}(\text{CdH})_{11}]$	-27.1	-20.1	+5.0	-31.0	-23.1	-80.0	-47.1	-41.4
$[\text{Mn}(\text{HgH})_{11}]$	+44.0	+44.6	+68.1	+35.0	+42.5	-24.8	+12.6	+18.5
$[\text{Tc}(\text{ZnH})_{11}]$	-77.7	-72.4	-47.8	-86.7	-86.4	-139.8	-99.2	-96.5
$[\text{Tc}(\text{CdH})_{11}]$	-50.5	-42.3	-23.9	-53.6	-56.2	-104.6	-72.5	-70.7
$[\text{Tc}(\text{HgH})_{11}]$	+20.7	+22.8	+40.1	+13.0	+10.4	-49.0	-12.1	-10.0
$[\text{Re}(\text{ZnH})_{11}]$	-82.3	-76.8	-53.3	-91.1	-92.5	-145.0	-103.5	-101.5
$[\text{Re}(\text{CdH})_{11}]$	-51.7	-43.0	-25.4	-54.4	-59.2	-107.3	-73.7	-72.8
$[\text{Re}(\text{HgH})_{11}]$	+18.7	+21.3	+37.6	+11.2	+6.2	-52.5	-14.2	-13.1

wurde die Energie der Reaktion



berechnet. Diese Reaktion ist analog zur Darstellung der neunfach koordinierten Verbindungen gewählt, bei der ein GaR_2 -Rest als Einelektronenligand gegen einen ER-Rest getauscht wird und die restlichen GaR -Zweielektronenliganden gegen zwei ER-Reste (Schema 1.1).

Mit der gewählten Reaktion ergibt sich ein ähnliches Bild wie bei den anderen bisher untersuchten Molekülen $[M(\text{EH})_n]$. Die berechneten Reaktionsenergien zeigen eine starke Abhängigkeit vom verwendeten Dichtefunktional, die relativen Trends allerdings sind für jede Methode gleich (Tabelle 5.37). Je höher die Ordnungszahl des Zentralatoms und je kleiner die Ordnungszahl der Ligandenatome, desto exoenergetischer ist die entsprechende Reaktion zur hochkoordinierten Verbindung. Die Darstellungen der Quecksilberverbindungen sind für die meisten verwendeten Funktionale endoenergetisch. Die Darstellung der Zinkverbindungen sind gegenüber der Darstellung der Cadmiumverbindungen mit gleichen Zentralatomen aus energetischer Sicht deutlich bevorzugt (z.B. $\Delta E_o = -72.4$ kcal/mol für $[\text{Tc}(\text{ZnH})_{11}]$ vs. -42.3 kcal/mol für $[\text{Tc}(\text{CdH})_{11}]$ mit BP86/TZVPP). Im Fall der Ikosaeder $[M(\text{EH})_{12}]$ wurden ähnlich große Unterschiede zwischen den Reaktionen zu Zn- und Cd-Verbindungen gefunden, bei den $[M(\text{EH})_8]$ allerdings waren die entsprechenden ΔE_o sehr ähnlich (z.B. -88.3 kcal/mol für $[\text{Pd}(\text{ZnH})_8]$ und -86.8 kcal/mol für $[\text{Pd}(\text{CdH})_8]$).

5.2.3.2 Bindungsanalysen

Das Molekülorbitalschema der Komplexe $[M(EH)_{11}]$ ist ähnlich dem der anderen bisher diskutierten Verbindungen. Die höchsten acht besetzten MOs lassen sich einem p -artigen Satz ($34a_1$, HOMO, und $36e_1$, HOMO–1) und einem d -artigen Satz ($33a_1$, $33e_2$ und $35e_1$) zuordnen (Abbildung 5.32).

Der p -artige MO-Satz entspricht dem $12t_{1u}$ -MO von $[Mo(ZnH)_{12}]$ und beschreibt hauptsächlich Zn–H-Bindungen sowie direkte Zn–Zn-Wechselwirkungen. Beiträge der Tc_p -AOs sind gering. Der d -artige Satz entspricht dem $12h_g$ -MO von $[Mo(ZnH)_{12}]$ und beschreibt Zn–H-Bindungen sowie Wechselwirkungen der Zn_p - und Tc_d -AOs.

Die folgenden $31e_2$ -MOs haben keine Koeffizienten am Technetium und beschreiben ausschließlich Zn–H-Bindungen. Sie ähneln dem $8t_{2u}$ -MO von $[Mo(ZnH)_{12}]$. Um 0.02 eV tiefer liegt das $32a_1$ -MO, dass dem s -artigen $9a_g$ von $[Mo(ZnH)_{12}]$ entspricht. Wie in $[Mo(ZnH)_{12}]$ sind der p -, d - und s -artige MO-Satz energetisch deutlich voneinander getrennt. Insbesondere die s - und d -artigen MOs sind in den Verbindungen mit niedrigeren Koordinationszahlen einander näher. In $[Ru(ZnH)_{10}]$ sind diese Sätze ebenfalls leicht unterscheidbar, in $[Rh(ZnH)_9]$ und $[Pd(ZnH)_8]$ allerdings liegen sehr starke Mischungen von s - und d_{z^2} -AOs der Zentralatome vor. In $[Tc(ZnH)_{11}]$ wären aufgrund der C_{5v} -Symmetrie Mischungen der s -, p_z - und d_{z^2} -AOs (irreduzible Darstellung a_1) sowie der p_x und d_{xz} sowie p_y und d_{yz} -AOs (irreduzible Darstellung e_1) möglich, liegen aber kaum vor. In den MOs der irreduziblen Darstellung a_1 ist eine Polarisierung, insbesondere in den MOs $34a_1$ und $33a_1$, erkennbar. Für die folgenden Sätze d - ($31a_1$, $30e_2$ und $34e_1$) und p -artiger MOs ($30a_1$ und $33e_1$) finden sich analoge MO-Sätze in allen hier diskutierten Verbindungen.

Bader-Analysen zeigen ein ähnliches Bild wie in $[M(EH)_{12}]$ und $[M(EH)_{10}]$. Neben den in allen $[M(EH)_{11}]$ vorliegenden elf radialen M–E-Bindungspfaden werden zum Teil gar keine, zum Teil zwischen einigen und zum Teil zwischen allen benachbarten E-Atomen tangentielle Bindungspfade gefunden (Abbildung 5.33). Wie bei den $[M(EH)_{10}]$ und $[M(EH)_{12}]$ werden tangentielle Bindungspfade durch kleine Zentralatome und große Ligandenatome begünstigt. Es werden zunächst tangentielle Bindungspfade zwischen den E-Atomen mit den kleinsten Abständen im Molekül (das sind die E_a – E_a -Abstände) und nur in $[Mn(HgH)_{11}]$ (kleinstes Zentralatom und größte Ligandenatome) auch zwischen den E-Atomen mit dem größten (E_a – E_b) und zweitgrößten (E_b – E_c) Abstand im Molekül gefunden. Dass in $[M(EH)_{12}]$ entweder alle möglichen oder kein einziger tangentialer Bindungspfad in einem Molekül gefunden werden, liegt an der hohen Symmetrie der ikosaedrischen Verbindungen.

Die berechneten Wiberg-Bindungsindizes (WBI) haben im Allgemeinen die gleichen

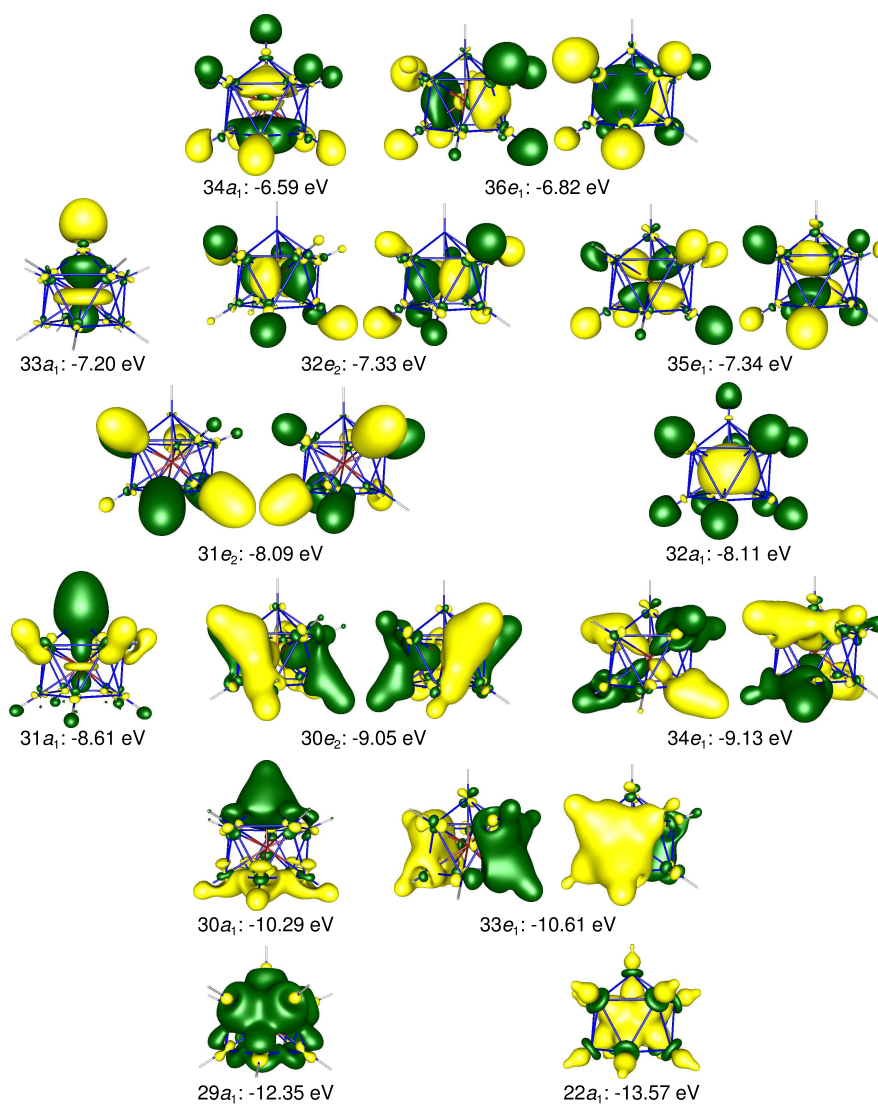


Abbildung 5.32: Valenzorbitale von $[\text{Tc}(\text{ZnH})_{11}]$ mit Koeffizienten am Tc-Atom.

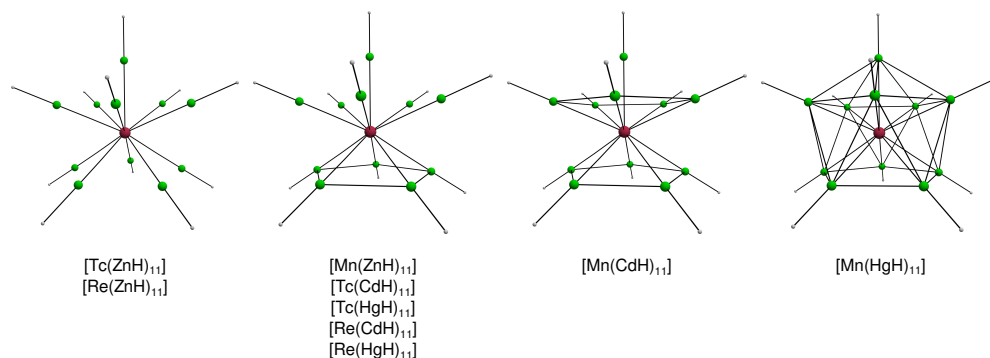


Abbildung 5.33: Repräsentation der molekularen Graphen von $[M(EH)_{11}]$ nach der Bader-Analyse.

Tabelle 5.38: Wiberg-Bindungsindizes (WBI) der M-E- und E-E-Bindungen in den Verbindungen $[M(EH)_{11}]$ auf BP86/TZVPP.

	M-E _a	M-E _b	M-E _c	E _a -E _a	E _b -E _b	E _a -E _b	E _b -E _c
$[Mn(ZnH)_{11}]$	0.40	0.44	0.42	0.15	0.10	0.09	0.09
$[Mn(CdH)_{11}]$	0.43	0.47	0.46	0.15	0.10	0.09	0.09
$[Mn(HgH)_{11}]$	0.41	0.44	0.43	0.17	0.11	0.10	0.11
$[Tc(ZnH)_{11}]$	0.48	0.50	0.48	0.17	0.11	0.10	0.10
$[Tc(CdH)_{11}]$	0.51	0.53	0.51	0.19	0.13	0.12	0.12
$[Tc(HgH)_{11}]$	0.48	0.50	0.48	0.20	0.13	0.12	0.12
$[Re(ZnH)_{11}]$	0.46	0.46	0.45	0.15	0.09	0.09	0.09
$[Re(CdH)_{11}]$	0.47	0.49	0.48	0.17	0.11	0.10	0.10
$[Re(HgH)_{11}]$	0.46	0.47	0.46	0.18	0.12	0.10	0.11

Tabelle 5.39: BP86/TZ2P+ Hirshfeld-Partialladungen der Verbindungen $[M(EH)_{11}]$. Atombezeichnungen entsprechend Abbildung 5.31.

	M	E _a	E _b	E _c	H _a	H _b	H _c
$[Mn(ZnH)_{11}]$	-0.32	+0.18	+0.18	+0.18	-0.15	-0.15	-0.16
$[Mn(CdH)_{11}]$	-0.41	+0.19	+0.19	+0.18	-0.15	-0.15	-0.16
$[Mn(HgH)_{11}]$	-0.43	+0.16	+0.16	+0.16	-0.12	-0.12	-0.12
$[Tc(ZnH)_{11}]$	-0.32	+0.19	+0.19	+0.19	-0.16	-0.16	-0.16
$[Tc(CdH)_{11}]$	-0.48	+0.20	+0.20	+0.20	-0.15	-0.16	-0.16
$[Tc(HgH)_{11}]$	-0.50	+0.17	+0.17	+0.16	-0.12	-0.12	-0.12
$[Re(ZnH)_{11}]$	-0.22	+0.18	+0.18	+0.18	-0.16	-0.16	-0.16
$[Re(CdH)_{11}]$	-0.38	+0.19	+0.19	+0.19	-0.15	-0.16	-0.16
$[Re(HgH)_{11}]$	-0.39	+0.16	+0.16	+0.16	-0.12	-0.12	-0.12

Werte wie in allen anderen diskutierten Molekülen $[M(EH)_n]$ auch (Tabelle 5.38). Die WBI-Werte der radialen M–E-Bindungen sind deutlich größer (0.4 - 0.5) als jene der tangentialen E–E-Bindungen. Die WBI der tangentialen Wechselwirkungen korrelieren innerhalb eines Moleküls mit den entsprechenden E–E-Abständen. Die E_a – E_a -Abstände sind immer die kleinsten und geben mit 0.15 - 0.20 immer die größten WBI der tangentialen Bindungen. Dies sind auch die größten tangentialen WBI aller bisher untersuchten Verbindungen $[M(EH)_n]$. Da die Atome E_a im Vergleich zu E_b und E_c einen Bindungspartner weniger haben (nämlich das fehlende überkappende Atom), bilden sich zwischen ihnen etwas höhere WBI. Die WBI der anderen E–E-Bindungen sind einander ähnlich (~ 0.1) und in der Größenordnung, die bei allen anderen $[M(EH)_n]$ ebenfalls gefunden wird. Allerdings zeigt sich auch hier eine geringe Korrelation zwischen WBI und E–E-Abstand. E_a – E_b -Abstände sind immer die größten und die entsprechenden WBI immer die kleinsten in einem Molekül. E_b und E_b -Abstände sind nach den E_a – E_a -Abständen die kleinsten und die entsprechenden WBI immer die größten. Die Unterschiede betragen innerhalb eines Moleküls allerdings maximal 0.02 Einheiten. Eine Korrelation zwischen WBI und Kernabstand funktioniert auch nur beim Vergleich der verschiedenen Bindungen innerhalb eines Moleküls, nicht zwischen verschiedenen Molekülen. Die WBI sind das Ergebnis einer Populationsanalyse und machen prinzipiell keine Aussage über die absolute Stärke einer Wechselwirkung.

Hirshfeld-Partialladungen ergeben deutlich negativ geladene Zentralatome M und positiv geladene Ligandenatome E, wie für nahezu alle anderen $[M(EH)_n]$ ebenfalls beobachtet.

Ergebnisse von Energiedekompositionsanalysen der Wechselwirkung $Tc + (ZnH)_{11}$ in unterschiedlichen elektronischen Zuständen finden sich in Tabelle 5.40. Die niedrigste Orbitalstabilisierung liefert die Beschreibung des Technetiumatoms mit Valenz- s^0d^7 -Besetzung und dem $(ZnH)_{11}$ im passenden Quartett-Zustand. Am Tc-Atom wurden dabei die d_{z^2} - (a_1) sowie d_{xz} - und d_{yz} -AOs (e_1) jeweils mit einem α -Elektron und die $d_{x^2-y^2}$ - und d_{xy} -AOs (e_2) doppelt besetzt. In der C_{5v} -Symmetrie können weder die Donierung in das leere s - noch jene in die leeren p -AOs von den d -artigen Beiträgen getrennt werden. Daher wurden auch hier EDA-NOCV-Studien durchgeführt. Die Auftrennung von ΔE_{orb} in Beiträge der unterschiedlichen NOCV-Deformationsdichten (Abbildung 5.34) erlaubt die Zuordnung s -, p - und d -artiger Beiträge.

Die Donierung in die leeren s - [$\rho_{def}(6\alpha)$ und $\rho_{def}(6\beta)$] und p -AOs [$\rho_{def}(7\alpha)$ bis $\rho_{def}(9\alpha)$ und $\rho_{def}(7\beta)$ bis $\rho_{def}(9\beta)$] liefern geringe Beiträge zu ΔE_{orb} . Die größten Anteile an ΔE_{orb} haben die Rückdonierung aus den doppelt besetzten $d_{x^2-y^2}$ - und d_{xy} -AOs [$\rho_{def}(1\alpha)$, $\rho_{def}(2\alpha)$, $\rho_{def}(4\beta)$ und $\rho_{def}(5\beta)$] mit -44.0 bzw. -49.8 kcal/mol pro

Tabelle 5.40: Ergebnisse der EDA von [Tc(ZnH)₁₁]. Fragmente Tc und (ZnH)₁₁ mit unterschiedlichen Ladungen und elektronischen Zuständen. Berechnet mit BP86/TZ2P+. Energien in kcal/mol.

	Tc ⁺ (<i>s</i> ¹ <i>d</i> ⁵) + (ZnH) ₁₁ [−]	Tc (<i>s</i> ² <i>d</i> ⁵) + (ZnH) ₁₁	Tc (<i>s</i> ¹ <i>d</i> ⁶) + (ZnH) ₁₁	Tc (<i>s</i> ⁰ <i>d</i> ⁷) + (ZnH) ₁₁
ΔE_{int}	−459.8	−440.2	−372.2	−391.0
ΔE_{Pauli}	460.0	648.8	573.1	479.7
ΔE_{elstat} ^[a]	−389.4 (42.3%)	−542.6 (49.8%)	−524.4 (55.5%)	−517.0 (59.4%)
ΔE_{orb} ^[a]	−530.4 (57.7%)	−546.4 (50.2%)	−420.8 (44.5%)	−353.7 (40.6%)
$\Delta E(a_1)$ (<i>s</i> , <i>p</i> _z , <i>d</i> _{z²}) ^[b]	−169.8 (32.0%)	−257.4 (47.1%)	−174.9 (41.6%)	−55.3 (15.7%)
$\Delta E(a_2)$ ^[b]	−0.2 (<0.1%)	−0.1 (<0.1%)	0.0 (0.0%)	0.0 (0.0%)
$\Delta E(e_1)$ (<i>p</i> _x , <i>p</i> _y , <i>d</i> _{xz} , <i>d</i> _{yz}) ^[b]	−195.9 (36.9%)	−153.4 (28.1%)	−127.3 (30.2%)	−112.0 (31.7%)
$\Delta E(e_2)$ (<i>d</i> _{x²−y²} , <i>d</i> _{xy}) ^[b]	−164.4 (31.0%)	−135.6 (24.8%)	−118.7 (28.2%)	−186.3 (42.7%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

beteiligttem Elektron. Die Rückdonierung aus den einfach besetzten d_{z^2} - ($\rho_{\text{def}}(5\alpha)$), d_{xz} - [$\rho_{\text{def}}(4\alpha)$] und d_{yz} -AOs [$\rho_{\text{def}}(3\alpha)$] liefern geringere Stabilisierungen [-30.4 kcal/mol (d_{z^2}) bzw. -36.1 kcal/mol (d_{xz} , d_{yz})], ebenso die Donierungen der β -Elektronen in diese besetzten d -AOs [-14.9 kcal/mol (d_{z^2}) bzw. -17.8 kcal/mol (d_{xz} , d_{yz})].

Analoge Zuordnungen der ρ_{def} zu einzelnen Orbitalbeiträgen finden sich in den Tabellen 5.41 bis 5.43. Für den Vergleich der Wechselwirkung verschiedener Zentralatome M mit dem gleichen Liganden E finden sich für alle E = Zn, Cd, Hg immer die gleichen Trends. Beispielfhaft werden im Folgenden die Ergebnisse der Zinkverbindungen diskutiert.

Wie im Fall der $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$ und $[\text{M}(\text{EH})_{10}]$ steigen ΔE_{int} , ΔE_{Pauli} , ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} monoton mit steigender Ordnungszahl des Zentralatoms an; $\text{Re} > \text{Tc} > \text{Mn}$. In ΔE_{orb} sind in allen Fällen etwa 40% der gesamten attraktiven Wechselwirkungen enthalten.

Die Trends für ΔE_{Pauli} und ΔE_{elstat} können, wie in den bisher untersuchten Verbindungen auch, mit der diffuseren Elektronendichte der schwereren homologen Zentralatome erklärt werden. Der Trend von ΔE_{orb} kann wieder über eine Diskussion der Beiträge der einzelnen ρ_{def} begründet werden, wobei die Beobachtungen und deren Erklärung ähnlich zu den bisher diskutierten Fällen sind:

In allen untersuchten Verbindungen sind die Beiträge der Donierung in leere s - und p -AOs an den Zentralatomen gering, für die Re-Verbindungen allerdings größer als für die anderen. Die relativistischen Effekte stabilisieren die s - und p -AOs, die so im Falle der schweren Homologen eine verbesserte Akzeptorfähigkeit besitzen.

Der Trend von ΔE_{orb} wird allerdings durch die d -artigen Wechselwirkungen dominiert. Die Beiträge der Donor-Akzeptor- (DA) Rückdonierungen aus den doppelt besetzten $d_{x^2-y^2}$ - und d_{xy} -AOs zeigen dabei einen V-förmigen Verlauf, $\text{Mn} > \text{Re} > \text{Tc}$, wobei der Unterschied zwischen Re und Tc sehr gering ist (Abbildung 5.35 links). Analoge Trends für d -artige Rückdonierungen wurden in allen anderen bisher untersuchten Verbindungen (außer $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$, in dem keine solche Rückdonierungen aus doppelt besetzten d -AOs vorliegen) gefunden und mit den beiden gegenläufigen Trends der besseren Orbitalüberlappung leichter Homologer mit den Liganden einerseits und der besseren Donorfähigkeit der schwereren Homologen aufgrund der relativistischen Effekte andererseits erklärt.

Die d -artigen Elektronenpaarbindungen (ES), obwohl von den absoluten Energiebeiträgen kleiner als die DA-Rückdonierungen, zeigen einen monotonen Trend $\text{Re} > \text{Tc} > \text{Mn}$, der mit ΔE_{orb} korreliert (Abbildung 5.35 links). Dieser Trend dominiert den Verlauf von ΔE_{orb} . Eine Unterscheidung der α - (ES-Rückdonierung aus einfach be-

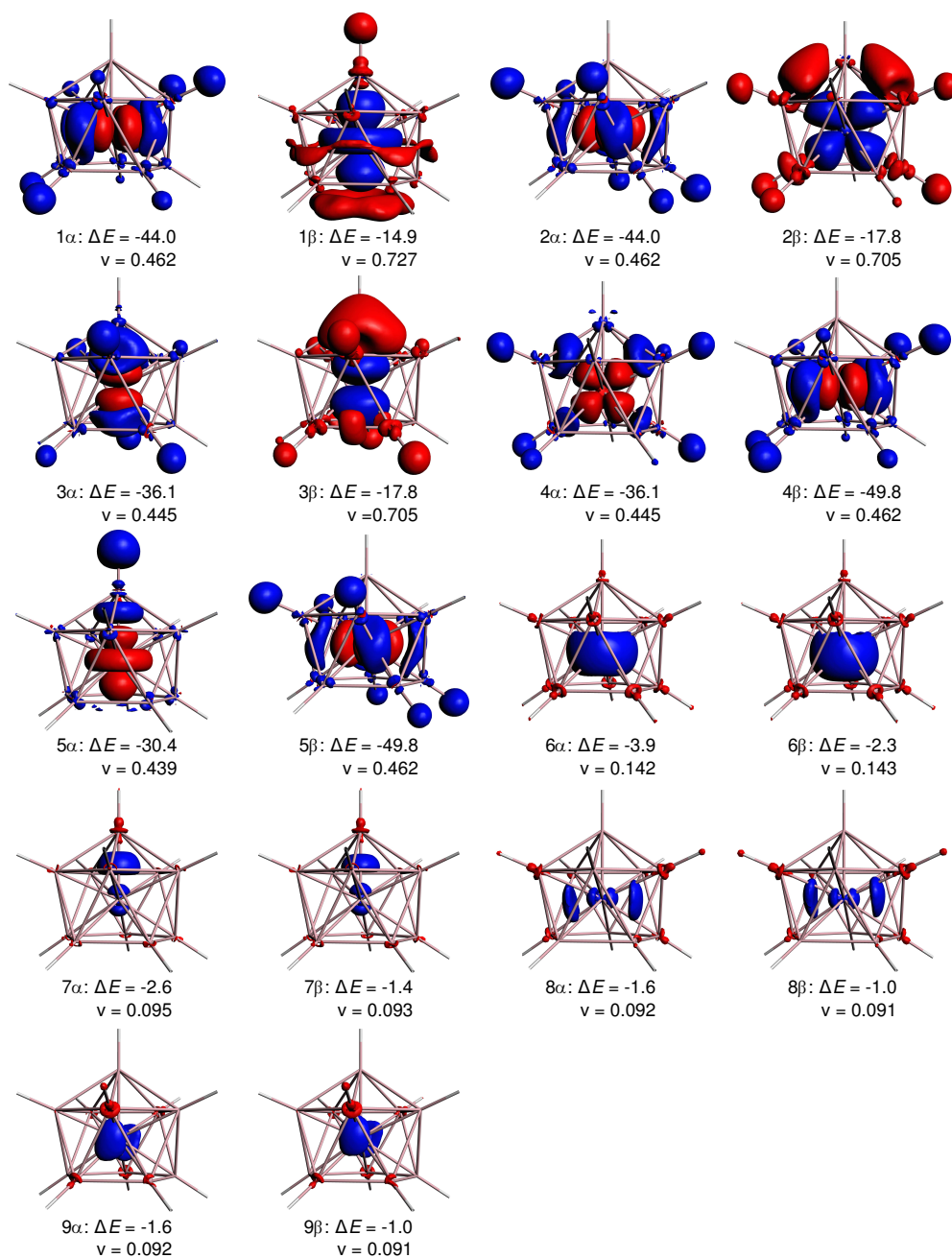


Abbildung 5.34: NOCV-Deformationsdichten von $[Tc(ZnH)_{11}]$. Fragmente Tc + $(ZnH)_{11}$ im Quartett-Zustand. Ungepaarte Elektronen am Tc-Atom haben α -Spin. Während der Bindungsbildung wird Elektronendichte aus den roten in die blauen Raumbereiche verschoben. Energiebeiträge ΔE in kcal/mol und NOCV-Eigenwerte v in a.u.

Tabelle 5.41: Ergebnisse der EDA-NOCV von $[M(\text{ZnH})_{11}]$ ($M = \text{Mn, Tc, Re}$). Die Fragmente sind $M(d^7 s^0)^{[a]}$ und $(\text{ZnH})_{11}$ in Quartett-Zuständen. Berechnet mit BP86/TZ2P+- Energien in kcal/mol.

	Mn + (ZnH) ₁₁	Tc + (ZnH) ₁₁	Re + (ZnH) ₁₁
ΔE_{int}	-357.7	-391.0	-464.9
ΔE_{Pauli}	381.4	479.7	551.1
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[b]}$	-431.8 (58.4%)	-517.0 (59.4%)	-621.2 (61.2%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[b]}$	-307.3 (41.6%)	-353.7 (40.6%)	-394.8 (38.9%)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(1\alpha)^{[c]})$	-56.1 (d_{xy} ; 0.476)	-44.0 (d_{xy} ; 0.462)	-44.2 (d_{xy} ; 0.467)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(2\alpha)^{[c]})$	-56.1 ($d_{x^2-y^2}$; 0.476)	-44.0 ($d_{x^2-y^2}$; 0.462)	-44.2 ($d_{x^2-y^2}$; 0.467)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(3\alpha)^{[c]})$	-44.6 (d_{xz} ; 0.456)	-36.1 (d_{xz} ; 0.445)	-31.8 (d_{z^2} ; 0.452)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(4\alpha)^{[c]})$	-44.6 (d_{yz} ; 0.456)	-36.1 (d_{yz} ; 0.445)	-36.6 (d_{xz} ; 0.448)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(5\alpha)^{[c]})$	-38.0 (d_{z^2} ; 0.445)	-30.4 (d_{z^2} ; 0.439)	-36.6 (d_{yz} ; 0.448)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(6\alpha)^{[c]})$	-3.1 (s ; 0.144)	-3.9 (s ; 0.142)	-10.2 (s ; 0.217)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(7\alpha)^{[c]})$	-2.8 (p_z ; 0.111)	-2.6 (p_z ; 0.095)	-3.7 (p_z ; 0.111)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(8\alpha)^{[c]})$	-1.7 (p_y ; 0.109)	-1.6 (p_y ; 0.092)	-2.6 (p_y ; 0.108)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(9\alpha)^{[c]})$	-1.7 (p_x ; 0.109)	-1.6 (p_x ; 0.092)	-2.6 (p_x ; 0.108)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(1\beta)^{[c]})$	+23.0 (d_{z^2} ; 0.744)	-14.9 (d_{z^2} ; 0.727)	-21.3 (d_{z^2} ; 0.697)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(2\beta)^{[c]})$	+20.7 (d_{xz} ; 0.728)	-17.8 (d_{xz} ; 0.705)	-24.6 (d_{xz} ; 0.679)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(3\beta)^{[c]})$	+20.7 (d_{yz} ; 0.728)	-17.8 (d_{yz} ; 0.705)	-24.6 (d_{yz} ; 0.679)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(4\beta)^{[c]})$	-63.3 (d_{xy} ; 0.476)	-49.8 (d_{xy} ; 0.462)	-49.8 (d_{xy} ; 0.467)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(5\beta)^{[c]})$	-63.3 ($d_{x^2-y^2}$; 0.476)	-49.8 ($d_{x^2-y^2}$; 0.462)	-49.8 ($d_{x^2-y^2}$; 0.467)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(6\beta)^{[c]})$	-1.2 (s ; 0.145)	-2.3 (s ; 0.143)	-7.5 (s ; 0.220)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(7\beta)^{[c]})$	-1.3 (p_z ; 0.111)	-1.4 (p_z ; 0.093)	-2.2 (p_z ; 0.110)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(8\beta)^{[c]})$	-1.0 (p_y ; 0.109)	-1.0 (p_y ; 0.091)	-1.8 (p_y ; 0.107)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(9\beta)^{[c]})$	-1.0 (p_x ; 0.109)	-1.0 (p_x ; 0.091)	-1.8 (p_x ; 0.107)
$\sum \Delta E(s)^{[d]}$	-4.3 (1.4%)	-6.2 (1.8%)	-17.7 (4.5%)
$\sum \Delta E(d)^{[d]}$	-301.6 (98.1%)	-340.7 (96.3%)	-363.5 (92.1%)
$\sum \Delta E(p)^{[d]}$	-9.5 (3.1%)	-9.2 (2.6%)	-14.7 (3.7%)
Rest ^[d]	+8.1 (-2.6%)	+2.4 (-0.7%)	+1.1 (-0.3%)

[a] Die d_{z^2} -, d_{xz} - und d_{yz} -AO am Tc sind einfach besetzt. Diese ungepaarten Elektronen haben α -Spin.

[b] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[c] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[d] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

Tabelle 5.42: Ergebnisse der EDA-NOCV von $[M(CdH)_{11}]$ ($M = Mn, Tc, Re$). Die Fragmente sind $M(d^7s^0)^{[a]}$ und $(CdH)_{11}$ in Quartett-Zuständen. Berechnet mit BP86/TZ2P+. Energien in kcal/mol.

	Mn + (CdH) ₁₁	Tc + (CdH) ₁₁	Re + (CdH) ₁₁
ΔE_{int}	-316.0	-349.3	-417.5
ΔE_{Pauli}	301.9	387.2	451.2
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[b]}$	-364.5 (59.0%)	-437.9 (59.5%)	-528.5 (60.8%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[b]}$	-253.4 (41.0%)	-298.6 (40.5%)	-340.4 (39.2%)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(1\alpha)^{[c]})$	-44.5 (d_{xy} ; 0.484)	-34.9 (d_{xy} ; 0.464)	-35.4 (d_{xy} ; 0.472)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(2\alpha)^{[c]})$	-44.5 ($d_{x^2-y^2}$; 0.484)	-34.9 ($d_{x^2-y^2}$; 0.464)	-35.4 ($d_{x^2-y^2}$; 0.472)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(3\alpha)^{[c]})$	-34.7 (d_{xz} ; 0.472)	-27.8 (d_{xz} ; 0.452)	-28.6 (d_{xz} ; 0.458)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(4\alpha)^{[c]})$	-34.7 (d_{yz} ; 0.472)	-27.8 (d_{yz} ; 0.452)	-28.6 (d_{yz} ; 0.458)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(5\alpha)^{[c]})$	-27.5 (d_{z^2} ; 0.445)	-22.2 (d_{z^2} ; 0.436)	-23.9 (d_{z^2} ; 0.452)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(6\alpha)^{[c]})$	-4.5 (s ; 0.162)	-5.1 (s ; 0.156)	-11.9 (s ; 0.238)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(7\alpha)^{[c]})$	-3.1 (p_z ; 0.110)	-2.9 (p_z ; 0.096)	-4.0 (p_z ; 0.111)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(8\alpha)^{[c]})$	-2.0 (p_y ; 0.107)	-1.8 (p_y ; 0.091)	-2.7 (p_y ; 0.107)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(9\alpha)^{[c]})$	-2.0 (p_x ; 0.107)	-1.8 (p_x ; 0.091)	-2.7 (p_x ; 0.107)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(1\beta)^{[c]})$	+19.3 (d_{z^2} ; 0.764)	-14.9 (d_{z^2} ; 0.751)	-20.4 (d_{z^2} ; 0.723)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(2\beta)^{[c]})$	+17.4 (d_{xz} ; 0.730)	-16.6 (d_{xz} ; 0.718)	-22.5 (d_{xz} ; 0.693)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(3\beta)^{[c]})$	+17.4 (d_{yz} ; 0.730)	-16.6 (d_{yz} ; 0.718)	-22.5 (d_{yz} ; 0.693)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(4\beta)^{[c]})$	-51.6 (d_{xy} ; 0.484)	-40.5 (d_{xy} ; 0.464)	-40.9 (d_{xy} ; 0.472)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(5\beta)^{[c]})$	-51.6 ($d_{x^2-y^2}$; 0.484)	-40.5 ($d_{x^2-y^2}$; 0.464)	-40.9 ($d_{x^2-y^2}$; 0.472)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(6\beta)^{[c]})$	-2.4 (s ; 0.163)	-3.3 (s ; 0.157)	-9.1 (s ; 0.241)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(7\beta)^{[c]})$	-1.7 (p_z ; 0.110)	-1.7 (p_z ; 0.095)	-2.4 (p_z ; 0.110)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(8\beta)^{[c]})$	-1.3 (p_y ; 0.107)	-1.3 (p_y ; 0.091)	-2.0 (p_y ; 0.107)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(9\beta)^{[c]})$	-1.3 (p_x ; 0.107)	-1.3 (p_x ; 0.091)	-2.0 (p_x ; 0.107)
$\sum \Delta E(s)^{[d]}$	-6.9 (2.7%)	-8.4 (2.8%)	-21.0 (6.2%)
$\sum \Delta E(d)^{[d]}$	-235.0 (92.7%)	-276.7 (92.7%)	-299.1 (87.9%)
$\sum \Delta E(p)^{[d]}$	-11.4 (4.5%)	-10.8 (3.6%)	-13.8 (4.1%)
Rest ^[d]	-0.1 (<0.1%)	-2.7 (0.9%)	-6.5 (1.9%)

[a] Die d_{z^2} -, d_{xz} - und d_{yz} -AO am Tc sind einfach besetzt. Diese ungepaarten Elektronen haben α -Spin.

[b] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[c] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[d] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

Tabelle 5.43: Ergebnisse der EDA-NOCV von $[M(\text{HgH})_{11}]$ ($M = \text{Mn}, \text{Tc}, \text{Re}$). Die Fragmente sind $M(d^7 s^0)^{[a]}$ und $(\text{HgH})_{11}$ in Quartett-Zuständen. Berechnet mit BP86/TZ2P+. Energien in kcal/mol.

	Mn + (HgH) ₁₁	Tc + (HgH) ₁₁	Re + (HgH) ₁₁
ΔE_{int}	-325.5	-358.8	-427.3
ΔE_{Pauli}	348.3	430.9	503.7
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[b]}$	-391.3 (58.1%)	-459.7 (58.2%)	-554.5 (59.6%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[b]}$	-282.4 (41.9%)	-330.0 (41.8%)	-376.5 (40.4%)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(1\alpha)^{[c]})$	-41.3 (d_{xz} ; 0.497)	-33.4 (d_{xz} ; 0.479)	-40.4 (d_{xy} ; 0.485)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(2\alpha)^{[c]})$	-41.3 (d_{yz} ; 0.497)	-33.4 (d_{yz} ; 0.479)	-40.4 ($d_{x^2y^2}$; 0.485)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(3\alpha)^{[c]})$	-49.0 (d_{xy} ; 0.492)	-39.3 (d_{xy} ; 0.477)	-34.7 (d_{xz} ; 0.484)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(4\alpha)^{[c]})$	-49.0 ($d_{x^2y^2}$; 0.492)	-39.3 ($d_{x^2y^2}$; 0.477)	-34.7 (d_{yz} ; 0.484)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(5\alpha)^{[c]})$	-30.9 (d_{z^2} ; 0.449)	-25.6 (d_{z^2} ; 0.447)	-27.5 (d_{z^2} ; 0.462)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(6\alpha)^{[c]})$	-4.7 (s ; 0.163)	-5.4 (s ; 0.158)	-12.1 (s ; 0.237)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(7\alpha)^{[c]})$	-3.1 (p_z ; 0.112)	-3.0 (p_z ; 0.100)	-4.1 (p_z ; 0.115)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(8\alpha)^{[c]})$	-2.0 (p_y ; 0.107)	-1.9 (p_y ; 0.094)	-2.8 (p_y ; 0.109)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(9\alpha)^{[c]})$	-2.0 (p_x ; 0.107)	-1.9 (p_x ; 0.094)	-2.8 (p_x ; 0.109)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(1\beta)^{[c]})$	+23.2 (d_{z^2} ; 0.768)	-13.0 (d_{z^2} ; 0.750)	-18.7 (d_{z^2} ; 0.723)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(2\beta)^{[c]})$	+20.1 (d_{xz} ; 0.716)	-14.5 (d_{xz} ; 0.702)	-20.7 (d_{xz} ; 0.676)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(3\beta)^{[c]})$	+20.1 (d_{yz} ; 0.716)	-14.5 (d_{yz} ; 0.702)	-20.7 (d_{yz} ; 0.676)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(4\beta)^{[c]})$	-56.2 (d_{xy} ; 0.492)	-45.1 (d_{xy} ; 0.477)	-46.1 (d_{xy} ; 0.485)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(5\beta)^{[c]})$	-56.2 ($d_{x^2y^2}$; 0.492)	-45.1 ($d_{x^2y^2}$; 0.477)	-46.1 ($d_{x^2y^2}$; 0.485)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(6\beta)^{[c]})$	-2.5 (s ; 0.163)	-3.5 (s ; 0.159)	-9.0 (s ; 0.239)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(7\beta)^{[c]})$	-1.7 (p_z ; 0.111)	-1.8 (p_z ; 0.098)	-2.6 (p_z ; 0.113)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(8\beta)^{[c]})$	-1.3 (p_y ; 0.107)	-1.3 (p_y ; 0.094)	-2.1 (p_y ; 0.109)
$\Delta E(\rho_{\text{def}}(9\beta)^{[c]})$	-1.3 (p_x ; 0.107)	-1.3 (p_x ; 0.094)	-2.1 (p_x ; 0.109)
$\sum \Delta E(s)^{[d]}$	-5.6 (2.0%)	-8.9 (2.7%)	-21.1 (5.6%)
$\sum \Delta E(d)^{[d]}$	-260.5 (92.2%)	-303.2 (91.9%)	-330.0 (87.6%)
$\sum \Delta E(p)^{[d]}$	-11.4 (4.0%)	-11.2 (3.4%)	-16.5 (4.4%)
Rest ^[d]	-4.9 (1.7%)	-6.7 (2.0%)	-8.9 (2.4%)

[a] Die d_{z^2} -, d_{xz} - und d_{yz} -AO am Tc sind einfach besetzt. Diese ungepaarten Elektronen haben α -Spin.

[b] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[c] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[d] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

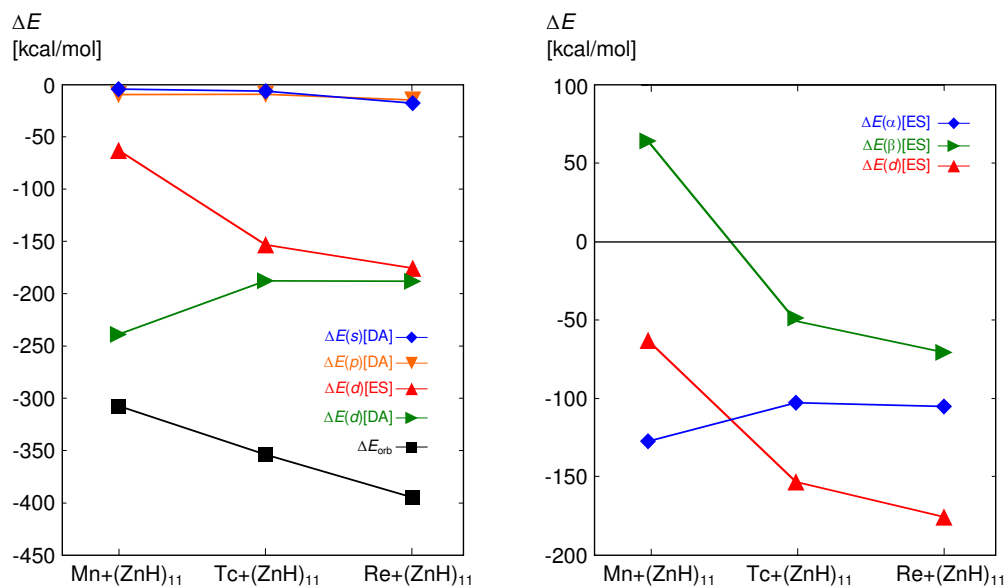


Abbildung 5.35: ΔE_{orb} und die Dekomposition in NOCV-Beiträge für $Tc + (ZnH)_{11}$ in Quartett-Zuständen nach der EDA-NOCV (Tabelle 5.41). Links: Darstellung des Verlaufs von ΔE_{orb} sowie die Aufteilung in s - ($\Delta E(s)[DA]$), p - ($\Delta E(p)[DA]$) und d -artige ($\Delta E(d)[DA]$) Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen sowie d -artige Elektronenpaarbindungen ($\Delta E(d)[ES]$). Rechts: $\Delta E(d)[ES]$ und dessen Aufspaltung in α - und β -Beiträge.

setzten d -AOs) und β -Beiträge (ES-Donierung in die einfach besetzten d -AOs) (Abbildung 5.35 rechts) liefert das gleiche Ergebnis, das auch für die d -artigen ES-Bindungen aller anderen untersuchten Verbindungen gefunden wurde. Während die Rückdonierung den gleichen – nicht stark ausgeprägten – V-förmigen Trend $Mn > Re > Tc$ wie die DA-Rückdonierung zeigt, wird der Verlauf der gesamten d -artigen ES-Wechselwirkungen durch den Trend der ES-Donierung dominiert (Abbildung 5.35 rechts). Er ist monoton steigend, $Re > Tc > Mn$, bezüglich der Stabilisierung. Wie in allen anderen Verbindungen mit d -artigen ES-Bindungen wird für bei Zentralatomen der ersten Übergangsmetallreihe eine Destabilisierung dieser Donierung gefunden, die durch die Beiträge der ES-Rückdonierung ausgeglichen und etwas überkompensiert werden. Wie bei den anderen Verbindungen auch wird dieser Trend für die ES-Donierung damit erklärt, dass die Valenz- d -AOs der schweren Homologen der Zentralatome diffuser sind und somit eine Elektronendonierung in diese Raumbereiche begünstigt wird, da mit ihr geringere Elektron-Elektron-Abstoßungen einhergehen.

5.2.4 Fazit: Verbindungen mit den Koordinationszahlen 9 bis 11

In den vorangegangenen Abschnitten 5.2.1 bis 5.2.3 wurde die Bindungssituation in den zinkreichen Verbindungen mit den Koordinationszahlen 9 bis 11 untersucht. $[\text{Rh}(\text{ZnH})_9]$ und $[\text{Ru}(\text{ZnH})_{10}]$ stellen Stammverbindungen der experimentell bekannten Moleküle $[\text{Rh}(\text{ZnCp}^*)_3(\text{ZnMe})_6]$ und $[\text{Ru}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnMe})_6]$ dar. Ein analog denkbare $[\text{Tc}(\text{ZnCp}^*)_3(\text{ZnMe})_8]$ ist nicht bekannt, sollte nach den vorgestellten Ergebnissen allerdings darstellbar sein. Des weiteren zeigen die quantenchemischen Untersuchungen, dass Synthesen der isovalenzelektronischen zinkreichen Verbindungen mit Zentralatomen der dritten Übergangsmetallperiode, $[\text{Ir}(\text{ZnCp}^*)_3(\text{ZnMe})_6]$ und $[\text{Os}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnMe})_6]$ – bei Zugang zu den entsprechenden Reaktanden – ebenfalls möglich sein sollten.

Die Molekülorbitale der hier untersuchten Stammverbindungen mit den Koordinationszahlen 9 bis 11 zeigen bemerkenswerte Gemeinsamkeiten mit den $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$ und $[\text{M}(\text{EH})_8]$, die in Studien im Vorfeld zu dieser Arbeit untersucht wurden [34] (siehe auch die Abschnitte 1.2 und 1.3 in der Einleitung). Auch wenn beim Vergleich mit $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$ prinzipiell beachtet werden muss, dass in den hier untersuchten Verbindungen aufgrund ihrer geringeren Symmetrie eine direkte Zuordnung verschiedener MOs schwierig ist, so lassen sich doch in allen Fällen *s*-, *p*- und *d*-artige MO-Sätze erkennen. Diese Sätze beschreiben Wechselwirkungen der EH-Liganden mit *s*-, *p*- bzw. *d*-AOs der Zentralatome. Sie entsprechen den $9a_g$ -, $11t_{1u}$ - und $11h_g$ -MOs in $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$. Im $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$ sind diese Sätze einfach, dreifach und fünffach entartet, im Fall der Moleküle mit geringerer Symmetrie wird diese Entartung aufgehoben, die MOs eines jeweiligen Satzes sind allerdings energetisch ähnlich.

Über diese immer vorliegende MO-Struktur lässt sich erklären, warum das 18-Valenzelektronenkonzept eine heuristische Grundlage zur Vorhersage der Existenz und Stabilität der zinkreichen Übergangsmetallverbindungen darstellt, wenn die Valenzelektronen aus der Sicht des Zentralatoms gezählt werden.¹⁰ Die 18 Valenzelektronen können diesen neun Orbitalen der *s*-, *p*- und des *d*-artigen Orbitalsätze zugeordnet werden.

Allgemein werden mit steigender Koordinationszahl die radialen M–E-Kernabstände größer und die tangentialen E–E-Abstände kleiner. Die größeren E–E-Abstände lassen sich einerseits mit stärkeren Abstoßungen zu den anderen Liganden erklären, andererseits auch mit den kleineren kovalenten Radien der elektronenreicheren Zentralatome. Mit steigender Zahl von Liganden steigt auch die Wahrscheinlichkeit, dass tangentiale Bindungspfade bei einer topologischen Analyse der Elektronendichte nach Bader

¹⁰ Es sei darauf hingewiesen, dass im Abschnitt 5.1.1.2 gezeigt wurde, dass an den Ligandenatomen E das 18-Valenzelektronenkonzept nicht erfüllt ist und keine Edelgaskonfiguration vorliegt. In Abschnitt 5.1.1.3 wurde dargelegt, dass aus diesem Grund für die hier untersuchten Verbindungen die Wade-Mingos-Regeln nicht erfüllt sind.

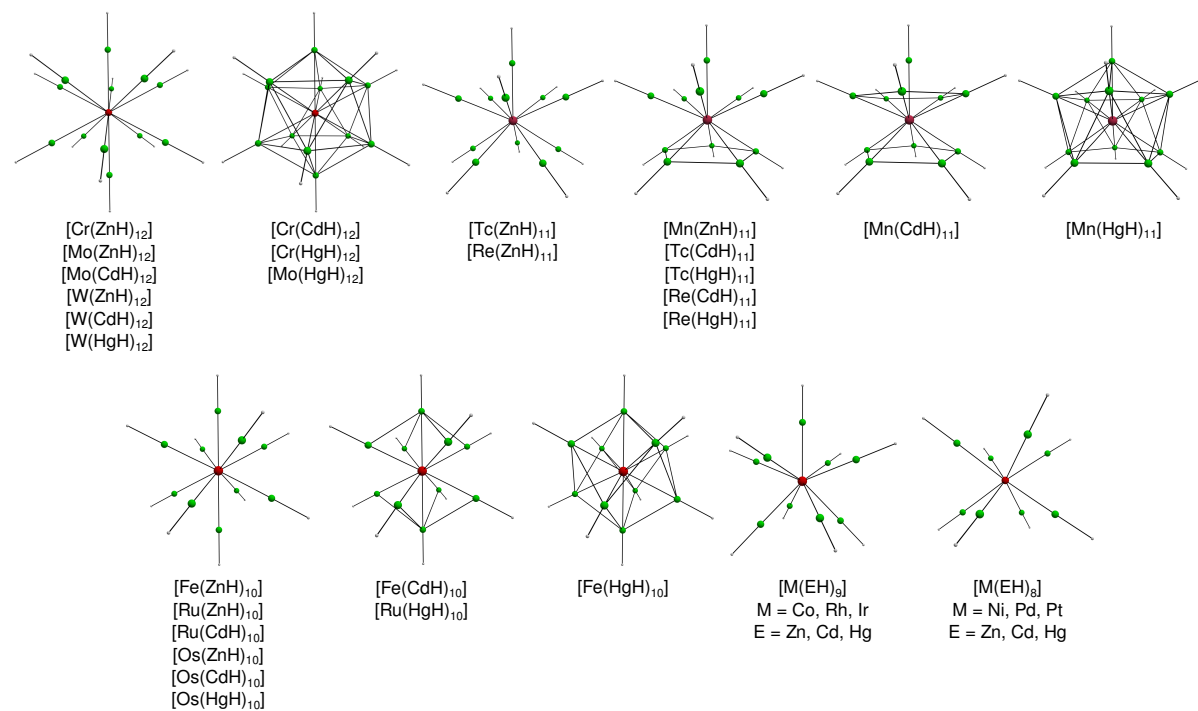


Abbildung 5.36: Repräsentation der molekularen Graphen von $[\text{M}(\text{EH})_n]$ ($n = 8$ bis 12) nach der Bader-Analyse.

gefunden werden (Abbildung 5.36 skizziert die molekularen Graphen aller Verbindungen $[M(EH)_n]$; $n = 8$ bis 12). Neben dem E–E-Abstand spielt dabei, wie auch in den $[M(EH)_{12}]$, das Ligandenatom eine Rolle. In Quecksilberverbindungen werden mehr tangential Bindungspfade gefunden als in Zinkverbindungen. Dennoch sollte auch hier davon ausgegangen werden, dass prinzipiell die tangentialen Wechselwirkungen schwach sind und die radialen Bindungen mit den Zentralatomen für die Stabilität der Verbindungen wichtiger sind. Darauf weisen in allen Verbindungen auch die Wiberg-Bindungsindizes hin, die für E–E-Bindungen immer deutlich kleiner sind als für M–E-Bindungen.

Im Vergleich der Verbindungen $[M(EH)_8]$ und $[M(EH)_{12}]$ mit $[M(EH)_9]$, $[M(EH)_{10}]$ und $[M(EH)_{11}]$ lässt sich in der EDA der Übergang von hauptsächlich vorliegenden Donor-Akzeptor-Bindungen zwischen M und $(EH)_8$ hin zu hauptsächlich vorliegenden Elektronenpaarbindungen zwischen M und $(EH)_{12}$ nachverfolgen. Die Wechselwirkung in den Verbindungen mit der Koordinationszahl 9 wird nach den durchgeführten Untersuchungen am besten als reine Donor-Akzeptor-Wechselwirkung von $M^- + (ZnH)_9$ – analog zur Bindung von $M + (ZnH)_8$ – beschrieben. In den Verbindungen mit der Koordinationszahl 10 liegen die Fragmente in neutralen Triplett-Zuständen vor und bilden neben den Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen auch zwei Elektronenpaarbindungen aus. In $[M(EH)_{11}]$ wiederum liefern neutrale Quartett-Zustände die nach der EDA-NOCV sinnvollste Beschreibung der Bindung. Hier liegen dann entsprechend drei Elektronenpaarbindungen vor, begleitet von Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen.

Bei diesen Betrachtungen über die Zahl von Donor-Akzeptor- und Elektronenpaarbindungen sind zwei Dinge zu beachten: Erstens wurde in diesen Untersuchungen die Wechselwirkung des Zentralatoms mit den Liganden, $M + (EH)_n$, untersucht. Es kann daher keine bestimmte M–E-Bindung als die Elektronenpaarbindung oder als die Donor-Akzeptor-Bindung identifiziert werden. Bei der Wechselwirkung der Zentralatome mit dem Molekülfragment, das alle Liganden enthält, kommt es zu der angegebenen Anzahl an Elektronenpaarungen. Zweitens ist eine Angabe der Anzahl der Donor-Akzeptor-Bindungen schwieriger als die Angabe der Anzahl der Elektronenpaarbindungen. Prinzipiell werden immer neun Wechselwirkungen gefunden: Drei Donierungen in die leeren p -AOs der Zentralatome sowie je nach gewählter Besetzung Donierung in das unbesetzte s -AO oder Elektronenpaarbindungen mit dem ungepaarten s -Elektron des Zentralatoms und je nach gewählter Besetzung Rückdonierung oder Elektronenpaarbindungen mit Elektronen aus doppelt oder einfach besetzten d -Orbitalen des Zentralatoms. Im Fall der Analyse von $M + (ZnH)_{10}$ in neutralen Singulett-Zuständen (Abschnitt 5.1.3.2) gibt es auch einmal den Fall der Donierung in ein unbesetztes d -AO. Die Energiebei-

träge der Donierung in leere p - und s -Orbitale an den Zentralatomen geben in allen Fällen nur recht geringe Stabilisierungen. Ob diese Wechselwirkungen deshalb als „Bindungen“ gezählt werden sollten, ist Geschmackssache. Es lässt sich sagen, dass in den Verbindungen der Koordinationszahlen 9 bis 11 vor allem die Wechselwirkungen mit den d -Orbitalen der Zentralatome die großen Beiträge zu den Orbitalenergien liefern, welcher Natur (Elektronenpaar- oder Donor-Akzeptor-Bindung) sie auch sein mögen.

Ein Vergleich der attraktiven Wechselwirkungen von $M + (EH)_n$ ($n = 8$ bis 12) zeigt, dass der relative Anteil von ΔE_{orb} zu Verbindungen mit hohen Koordinationszahlen hin zunimmt. Dies könnte mit dem höheren Anteil an Elektronenpaarbindungen in Verbindungen mit höherer Koordinationszahl zusammenhängen, die ΔE_{orb} erhöht. Diese Deutung wäre allerdings im Widerspruch mit dem Befund, dass im Allgemeinen die Rückdonierungen aus doppelt besetzten d -AOs größere Energiebeiträge zu ΔE_{orb} haben, als die d -artigen Elektronenpaarbindungen (in den Verbindungen $[M(EH)_{11}]$ ist sogar die Summe der Energiebeiträge der d -artigen Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen größer, obwohl es nur zwei Bindungen sind gegenüber drei d -artigen Elektronenpaarbindungen, siehe Abbildung 5.35).

Alternativ kann mit der höheren Kernladungszahl der elektronenreicheren Zentralatome argumentiert werden, die nach Slater auch eine höhere effektive Kernladung besitzen [171] als die elektronenärmeren Metalle. Diese höhere effektive Kernladung führt zu den von Pyykkö ermittelten geringeren kovalenten Radien [172–174] der elektronenreicheren Metalle. Die höhere Kernladungszahl der Zentralatome führt zu stärkeren attraktiven Kern-Elektron-Wechselwirkungen im ΔE_{elstat} -Term. Die geringeren M–E-Abstände in den Verbindungen mit den kleineren Koordinationszahlen erhöhen die Überlappung der Elektronendichte eines Fragments mit den Kernen des anderen Fragments und erhöhen so die attraktiven quasiklassischen Kern-Elektron-Wechselwirkungen.

Im Wertebereich chemisch relevanter Kernabstände sind die Zuwächse dieser attraktiven Wechselwirkungen typischerweise größer als die ebenfalls mit kürzer werdenden Abständen ansteigenden repulsiven Anteile der klassischen Kern-Kern- und der quasiklassischen Elektron-Elektron-Abstoßungen [175, 176] und führen somit zunächst zu einer Präferenz kürzerer Bindungslängen durch ΔE_{elstat} , der im Allgemeinen durch die ebenfalls steigende Pauli-Repulsion kompensiert wird.¹¹

¹¹ Das H_2 -Molekül ist, wie z. B. von Lein und Frenking [177] oder von mir und Frenking [178] diskutiert, wegen der nicht vorhandenen Pauli-Repulsion eine Ausnahme. Hier ist ΔE_{elstat} in der Gleichgewichtsgeometrie repulsiv.

5.3 Ergebnisteil 3. Die Verbindungen $[M(EH)_n]$ mit den größten Koordinationszahlen

5.3.1 Verbindungen mit Koordinationszahlen größer als 12

Die in den vorangegangenen Abschnitten diskutierten Studien und die zugehörigen experimentellen Untersuchungen der Arbeitsgruppe von Roland A. Fischer an der Ruhr-Universität Bochum haben gezeigt, dass mit der Verwendung von ER-Einelektronenliganden ($E = \text{Zn, Cd, Hg}$) Verbindungen mit außergewöhnlich großen Koordinationszahlen erhalten werden können. Die ER-Liganden weisen in allen Fällen eine nahezu lineare Koordination mit den Zentralatomen auf [$\alpha(\text{MER}) > 170^\circ$], die typisch für divalente Verbindungen der Elemente der Gruppe 12 im Periodensystem sind. Die in dieser Arbeit präsentierten Bindungsanalysen zeigen, dass die Wechselwirkung der ER-Liganden mit den Zentralatomen stärker und wichtiger für die Stabilität der Verbindungen sind als die tangentialen Wechselwirkungen mit benachbarten ER. In diesem Sinne können die erhaltenen Verbindungen $[M(\text{ER})_n]$ als Koordinationsverbindungen aufgefasst werden. Die $[M(\text{ER})_n]$ werden durch die Wade-Mingos-Regeln für Clusterverbindungen nicht vorhergesagt, das 18-Valenzelektronenkonzept am Zentralatom ist allerdings in allen Fällen erfüllt und scheint als heuristisches Konzept für die Vorhersage weiterer Verbindungen dieses Typs geeignet.

Die im Folgenden vorgestellte Studie zeigt die Grenze des 18-Valenzelektronenkonzepts für die in dieser Arbeit diskutierte Verbindungsklasse der zinkreichen Übergangsmetallverbindungen und ihrer Homologen. Elektronenärmere Zentralatome benötigen zum Erreichen der 18 Valenzelektronen mehr ER-Liganden, mit Yttrium als Zentralatom (3 Valenzelektronen) könnte also maximal eine Koordinationszahl von 15 erhalten werden. Andererseits werden die tangentialen Wechselwirkungen der Liganden mit steigender Zahl größer und könnten die Bindung von 15 Liganden in der ersten Koordinationssphäre verhindern oder die Bindungsmodi verändern. Im folgenden Abschnitt wird der Frage nachgegangen, welches die höchste Koordinationszahl der hier untersuchten Verbindungsklasse ist, bei der grundsätzliche Charakteristika der Bindung erhalten bleiben.

5.3.1.1 Geometrien

Es wurden zunächst Minimumstrukturen der Modellverbindungen $[M(\text{ZnH})_{15}]$ ($M = \text{Sc, Y, La}$), $[M(\text{EH})_{14}]$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) und $[M(\text{EH})_{13}]$ ($M = \text{V, Nb, Ta}$) gesucht. Die Suche wurde auf Systeme ohne ungepaarte Elektronen beschränkt.

Geometrieoptimierungen der hypothetischen Verbindungen mit der Koordinations-

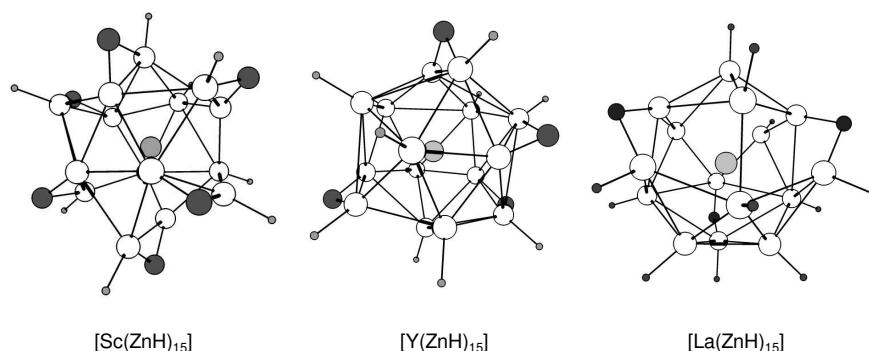


Abbildung 5.37: Minimumstrukturen der Verbindungen $[M(\text{ZnH})_{15}]$ ($M = \text{Sc}, \text{Y}, \text{La}$). Überbrückende Wasserstoffatome sind im Vergleich zu den anderen Wasserstoffatomen in den Molekülen dunkler und mit größerem Kugelradius dargestellt. Berechnet mit BP86/TZVPP.

zahl 15 liefern Minimumstrukturen, die sich in zentralen Eigenschaften deutlich von den bisher untersuchten Verbindungen unterscheiden (Abbildung 5.37). Die Koordinationspolyeder sind unregelmäßig und einige Wasserstoffatome überbrücken tangentielle Zn–Zn-Bindungen. Dementsprechend sind die gefundenen M–Zn–H-Winkel mitunter deutlich kleiner als 180° . Trotz intensiver Suche auf der Potentialhyperfläche wurden keine Verbindungen dieses Typs gefunden, die ausschließlich annähernd lineare ZnH-Koordinationen an die Zentralatome enthalten. Da divalente Zn-Verbindungen typischerweise lineare Koordinationen aufweisen, können die überbrückenden H-Atome als Hinweis für starke tangentielle Bindungen der entsprechenden Zn-Atome angesehen werden. Aufgrund der Minimumstrukturen dieser Verbindungen wurde auf eine weitergehende Analyse der Bindungssituation und auf eine Untersuchung der homologen Cd- und Hg-Verbindungen verzichtet. Es bestand kein Interesse, die globalen Minimumstrukturen der $[M(\text{EH})_{15}]$ zu finden. Wichtiges Ergebnis dieser Untersuchungen war, dass Strukturen analog zu $[M(\text{EH})_{12}]$ ausgeschlossen werden können.

Zur Untersuchung der Verbindungen mit möglicher Koordinationszahl 14 wurden zunächst Optimierungen der Verbindungen $[M(\text{EH})_{14}]$ ($M = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}; \text{E} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) mit Einschränkung auf D_{6d} -Symmetrie durchgeführt und die gefundenen stationären Punkte über die Berechnung der Schwingungsfrequenzen charakterisiert (Tabelle 5.44). Große imaginäre Moden werden für die drei Ti-Verbindungen gefunden. Wird den imaginären Moden gefolgt, bis Minimumstrukturen erhalten werden, so werden unterschiedliche Struktur motive erhalten (Abbildung 5.38). $[\text{Ti}(\text{ZnH})_{14}]$ zeigt eine sehr unregelmäßige Geometrie mit überbrückenden H-Atomen, ähnlich der untersuchten $[M(\text{EH})_{15}]$. $[\text{Ti}(\text{CdH})_{14}]$ und $[\text{Ti}(\text{HgH})_{14}]$ weisen ikosaedrische TiE_{12} Koordinations-

Tabelle 5.44: Geometriedaten der D_{6d} -symmetrischen Strukturen von $M(EH)_{14}$, berechnet mit BP86/TZVPP (siehe D_{6d} -symmetrisches Strukturmotiv in Abbildung 5.38 zur Definition der Atombezeichnungen). Abstände in Å. Imaginäre Moden i in cm^{-1} .

$M(EH)_{14}$	$d(M-E_a)$	$d(M-E_b)$	$d(E_a-E_b)$	$d(E_b-E_b)$	$d(E_b-E'_b)$	i
$Ti(ZnH)_{14}$	2.680	2.863	2.953	2.580	2.821	-76.4; -27.3
$Zr(ZnH)_{14}$	2.813	2.928	3.051	2.636	2.892	0
$Hf(ZnH)_{14}$	2.810	2.926	3.049	2.634	2.891	-16.5
$Ti(CdH)_{14}$	2.879	3.184	3.239	2.871	3.131	-40.8
$Zr(CdH)_{14}$	3.011	3.219	3.316	2.899	3.177	0
$Hf(CdH)_{14}$	3.005	3.219	3.315	2.899	3.173	0
$Ti(HgH)_{14}$	2.869	3.211	3.249	2.894	3.158	-39.2; -15.9; -5.7
$Zr(HgH)_{14}$	3.008	3.239	3.323	2.915	3.202	-3.7
$Hf(HgH)_{14}$	3.000	3.239	3.321	2.916	3.199	-3.9

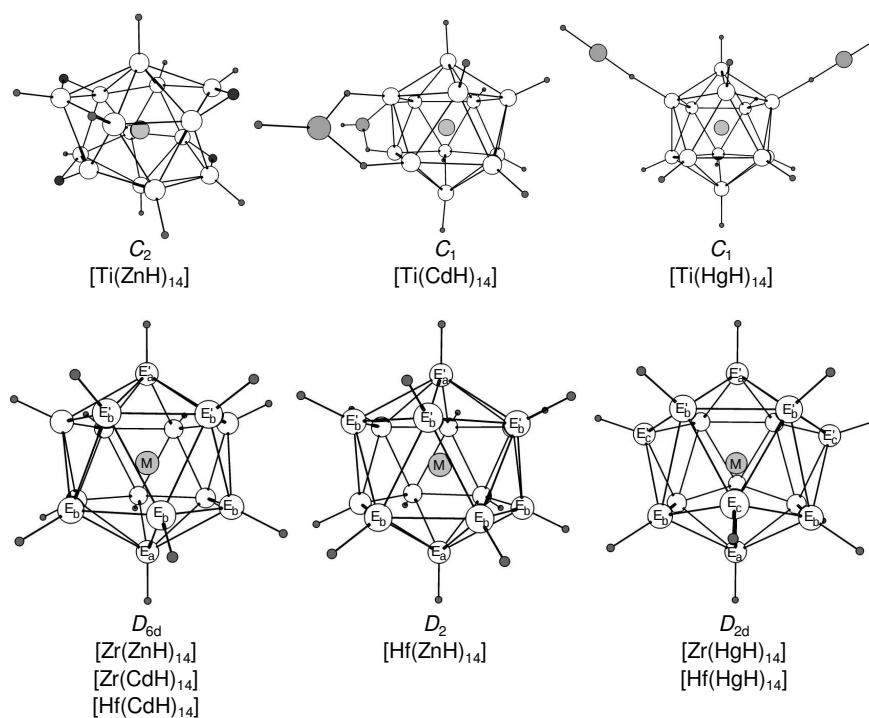


Abbildung 5.38: Minimumstrukturmotiv der Verbindungen $[M(EH)_{14}]$ ($M = Ti, Zr, Hf$; $E = Zn, Cd, Hg$). Überbrückende Wasserstoff- und Zinkatome in den Ti-Verbindungen sind im Vergleich zu den anderen Atomen in den Molekülen dunkler und mit größerem Kugelradius dargestellt. Berechnet mit BP86/TZVPP.

Tabelle 5.45: Geometrieparameter und Punktgruppe (PG) der Minimumstrukturen von $[M(EH)_{14}]$. Eine Darstellung der Strukturmodelle findet sich in Abbildung 5.38. Abstände in Å. Energieunterschiede zu D_{6d} -Strukturen (ΔE_o) in kcal/mol. Berechnet mit BP86/TZVPP.

$M(EH)_{14}$	PG	d(M-E _a)	d(M-E _b)	d(M-E _c)	d(E _a -E _b)	d(E _a -E _c)	d(E _b -E _b)	d(E _b -E _c)	d(E _b -E' _b)	d(E _b -E' _c)	ΔE_o
$[Hf(ZnH)_{14}]$	D_2	2.813	2.875- 2.998		3.005- 3.121		2.631- 2.646		2.834- 2.913		< 0.1
$[Zr(HgH)_{14}]$	D_{2d}	3.071	3.182	3.336	3.121	3.915	2.991	2.931	3.398	3.106	-0.4
$[Hf(HgH)_{14}]$	D_{2d}	3.064	3.177	3.348	3.118	3.817	2.991	2.932	3.385	3.110	-0.4

körper auf. Zwei EH-Reste binden in einer zweiten Koordinationssphäre. Offensichtlich ist das zentrale Ti-Atom zu klein um 14 EH-Reste zu binden. Es wurde wieder darauf verzichtet, die globalen Minima der Titanverbindungen zu finden und die hier vorliegende Bindungssituation genauer zu analysieren, solange Strukturen analog zu $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$ als Minima ausgeschlossen werden können.

Interesse wecken hingegen die Zr- und Hf-Verbindungen, die keine oder nur sehr kleine imaginäre Moden in den D_{6d} -symmetrischen Strukturen haben (Tabelle 5.44). Die D_{6d} -symmetrischen Minimumstrukturen von $[\text{Zr}(\text{ZnH})_{14}]$, $[\text{Zr}(\text{CdH})_{14}]$ und $[\text{Hf}(\text{CdH})_{14}]$ stellen zweifach überkappte hexagonale Antiprismen dar. Sie lassen sich vom Ikosaeder ableiten, wenn dieser als zweifach überkapptes pentagonales Antiprisma betrachtet wird, dessen Fünfecke durch Sechsecke ersetzt werden. Die entsprechenden Wasserstoffatome überbrücken nicht, die Koordination der Zn-Atome zu H und M sind nahezu linear. Auslenkungen entlang der imaginären Moden in $[\text{Hf}(\text{ZnH})_{14}]$, $[\text{Zr}(\text{HgH})_{14}]$ und $[\text{Hf}(\text{HgH})_{14}]$ führen zu Strukturen, in denen diese Eigenschaften erhalten bleiben. In den D_2 -symmetrischen $[\text{Hf}(\text{ZnH})_{14}]$ liegen Verzerrungen der Zn- und H-Atome von der D_{6d} -Symmetrie vor. In den Quecksilberverbindungen verzerren die Sechsecke des hexagonalen Antiprismas, vermutlich aufgrund der stärkeren Hg–Hg-Wechselwirkungen zu einer D_{2d} -symmetrischen Struktur. Es resultiert eine gleichmäßigere Verteilung der Hg-Atome als dies in den D_{6d} -Strukturen der Fall gewesen ist: In den D_{6d} -Strukturen unterscheiden sich die axialen Positionen E_a deutlich von jenen der Sechsecke (E_b). In den D_{2d} -symmetrischen Strukturen liegen für jedes Hg-Atom vier in etwa gleich große (2.9 bis 3.1 Å) Hg–Hg-Abstände vor (Tabelle 5.45), die Unterschiede der Hg–Hg-Abstände in der D_{6d} -symmetrischen Struktur sind mit 2.9 bis 3.3 Å sowohl in $[\text{Zr}(\text{HgH})_{14}]$ als auch in $[\text{Hf}(\text{HgH})_{14}]$ größer.

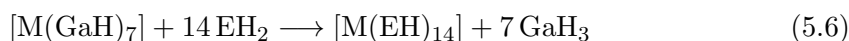
Die radialen M–E-Bindungslängen in $[\text{M}(\text{EH})_{14}]$ sind größer als in den Ikosaedern $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$ mit gleichem E und dem Zentralatom M in der gleichen Periode (z. B. $d[\text{Mo}–\text{Zn}] = 2.684$ Å in $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ und $d[\text{Zr}–\text{Zn}] = 2.813$ und 2.928 Å in $[\text{Zr}(\text{ZnH})_{14}]$). Dies kann einerseits mit dem größeren kovalenten Radius [172] des elektronenärmeren Zr erklärt werden, außerdem mit der stärkeren Abstoßung der E-Atome untereinander. In D_{6d} -symmetrischen Strukturen sind die tangentialen E–E-Bindungen zwischen Atomen innerhalb eines Sechsrings kürzer als jene in $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$ (z.B. $d[\text{Zn}–\text{Zn}] = 2.822$ Å in $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ und $d[E_b–E_b] = 2.636$ Å). Abstände zwischen Atomen unterschiedlicher Sechsringe $d[E_b–E'_b]$ sind etwas größer als in entsprechenden Ikosaedern (2.892 Å in $[\text{Zr}(\text{ZnH})_{14}]$), Abstände $d(E_a–E_b)$ zwischen einem der überbrückenden Atome und dem Sechsring sind deutlich größer (3.051 Å). In den planaren Sechsringen in der D_{6d} -symmetrischen Struktur herrscht ein großer sterischer Anspruch. Dieser führt zu länge-

Tabelle 5.46: Energien der Reaktionen $[M(\text{GaH})_7] + 14 \text{EH}_2 \rightarrow [M(\text{EH})_{14}] + 7 \text{GaH}_3$ mit (ΔE_o) und ohne (ΔE_e) Nullpunktschwingungskorrekturen (ZPE) in kcal/mol. Einzelpunktrechnungen auf BP86/TZVPP-Minimumstrukturen. ZPE wurden den Frequenzrechnungen mit BP86/TZVPP entnommen.

	BP86/ TZVPP		B3LYP/ TZVPP		PBE/ TZVPP		PBE0/ TZVPP		SVWN/ TZVPP		TPSS/ TZVPP		TPSSH/ TZVPP	
	ΔE_e	ΔE_o	ΔE_e	ΔE_o	ΔE_e	ΔE_o	ΔE_e	ΔE_o	ΔE_e	ΔE_o	ΔE_e	ΔE_o	ΔE_e	ΔE_o
$[\text{Zr}(\text{ZnH})_{14}]$	-81.8	-77.3	-39.0	-98.4	-96.2	-176.6	-112.6	-108.6						
$[\text{Zr}(\text{CdH})_{14}]$	-70.3	-61.3	-36.4	-78.1	-85.6	-153.3	-100.6	-100.2						
$[\text{Zr}(\text{HgH})_{14}]$	+23.7	+23.3	+45.4	+9.7	+3.3	-80.2	-20.5	-19.3						
$[\text{Hf}(\text{ZnH})_{14}]$	-82.6	-77.9	-39.2	-99.3	-97.4	-178.3	-113.9	-110.0						
$[\text{Hf}(\text{CdH})_{14}]$	-68.9	-59.9	-34.8	-76.9	-85.1	-152.7	-99.9	-99.7						
$[\text{Hf}(\text{HgH})_{14}]$	+24.6	+24.4	+46.4	+10.5	+3.2	-79.8	-20.1	-19.2						

ren M-E_b - im Vergleich zu den M-E_a -Bindungen und auch zu entsprechend größeren Abständen zu anderen Liganden, die nicht den entsprechenden Sechsring bilden.

Um abzuschätzen, ob die gefundenen $[\text{M}(\text{EH})_{14}]$ Stammverbindungen experimentell zugänglicher Moleküle sind, wurde, in Analogie zu den bisher untersuchten Darstellungsreaktionen, die Energie der Modellreaktion (5.6) berechnet.



Wie bei allen anderen bisher diskutierten Verbindungen zeigen die berechneten Reaktionsenergien starke Abhängigkeiten vom verwendeten Dichtefunktional. Allerdings sind die erhaltenen Trends immer die gleichen. Die Darstellung der Zr- und Hf-Verbindungen ist nach dieser Reaktion für $\text{E} = \text{Zn}$ und Cd aus energetischer Sicht begünstigt, also exoenergetisch (Tabelle 5.46). Die Darstellung der Quecksilberverbindungen ist energetisch nicht begünstigt. Sie ist, je nach verwendetem Funktional entweder endoenergetisch oder deutlich weniger exoenergetisch als entsprechende Darstellungen der Zn- und Cd-Homologen. Reaktionsenergien der Zr- und Hf-Verbindungen mit jeweils gleichem E unterscheiden sich kaum. Einen größeren Einfluss auf ΔE_o haben die Liganden EH . Insgesamt sind die Darstellungen der $[\text{M}(\text{EH})_{14}]$ energetisch ungünstiger als jene der $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$ (Tabelle 5.2). Sie liegen im Bereich der berechneten Reaktionsenergien der neunfach koordinierten Verbindungen (Tabelle 5.19) und sind günstiger als die Darstellungen der hypothetischen $[\text{M}(\text{EH})_{11}]$ (Tabelle 5.37).

Die berechnete Stabilität der $[\text{M}(\text{EH})_{14}]$ hängt selbstverständlich von der Wahl der Edukte $[\text{M}(\text{GaH})_7]$ der Modellreaktionen ab. Während $[\text{Mo}(\text{GaCp}^*)_6]$ bekannt ist [179], sind homoleptische $[\text{M}(\text{GaCp}^*)_7]$ bisher nicht synthetisiert worden. $[\text{Mo}(\text{GaCp}^*)_6]$ hat

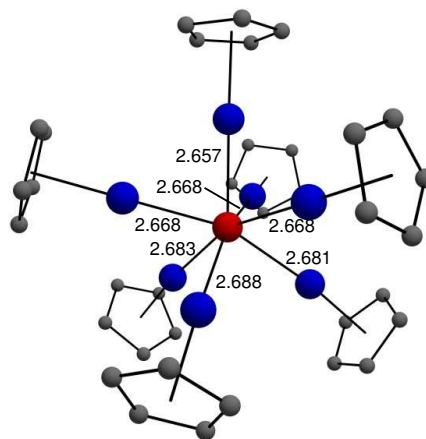


Abbildung 5.39: Minimumstruktur von $[\text{Zr}(\text{GaCp})_7]$. Zr-Ga-Abstände in Å. Berechnet mit BP86/TZVPP.

eine oktaedrische Koordinationsumgebung wie Hexacarbonylmolybdän. GaCp^* agiert als Zweielektronenligand wie CO. Für die Übergangsmetalle der Gruppe 4 sind zur Zeit weder homoleptische Ga- noch Heptacarbonylkomplexe experimentell bekannt. Schaefer *et al.* konnten allerdings zeigen, dass $[\text{M}(\text{CO})_7]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$) C_{3v} -symmetrische Minima haben und stabil gegen die Dissoziation eines Liganden sind [180]. Es zeigt sich, dass auch $[\text{Zr}(\text{GaCp})_7]$ eine Minimumstruktur mit Koordinationszahl 7 aufweist, die aufgrund der Cp-Reste nicht exakt C_{3v} -symmetrisch ist (Abbildung 5.39). Auch wenn die Stabilität gegenüber der Dissoziation eines GaCp -Liganden in diesem Fall nicht untersucht wurde, kann hier doch ein Hinweis vorgelegt werden, dass die Synthese von $[\text{Zr}(\text{ZnR})_{14}]$ über $[\text{Zr}(\text{GaCp}^*)_7]$ möglich ist.¹²

Um einen Hinweis zu erhalten, ob die im Experiment verwendeten größeren Reste Me und Cp^* eine Darstellung der Verbindungen verhindern, wurde in Anlehnung an $[\text{Mo}(\text{ZnCp}^*)_3(\text{ZnMe})_9]$ die Minimumstruktur von $[\text{Zr}(\text{ZnCp})_4(\text{ZnMe})_{10}]$ berechnet. Hier hat jeder ZnCp -Ligand als nächste Nachbarn nur ZnMe -Liganden, wie in der Molybdänverbindung. Die Einführung der sterisch anspruchsvolleren Reste führt zu einer leichten Verzerrung des ZrZn_{14} -Körpers (Abbildung 5.40). Zr–Zn- (2.740–2.921 Å) und Zn–Zn-Abstände (2.548–3.138 Å) weisen etwas größere Streuungen auf als in den Stammverbindungen, liegen allerdings im selben Wertebereich (Tabelle 5.44). Dieses

¹² In einem Seminar am 17.06.2011 hat Kerstin Freitag aus der Arbeitsgruppe von Prof. R. A. Fischer aus Bochum erläutert, dass Versuche unternommen werden sollen, $[\text{TiMe}_4]$ als Ti^0 -Quelle mit Zn_2Cp_2^* umzusetzen. In diesem Experiment könnte die hier getroffene Vorhersage überprüft werden, ob Titan tatsächlich zu klein für eine Koordination von 14 ZnR -Liganden ist. Eine entsprechende Reaktion mit analoger Zr^0 -Quelle könnte analog einen alternativen Zugang zu $[\text{Zr}(\text{ZnR})_{14}]$ darstellen.

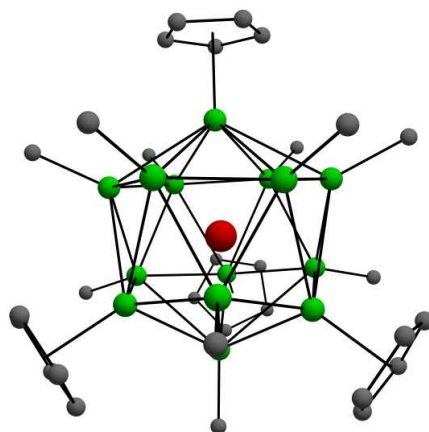


Abbildung 5.40: Minimumstruktur von $[\text{Zr}(\text{ZnCp})_4(\text{ZnMe})_{10}]$, berechnet mit BP86/TZVPP nach einer Vorooptimierung auf BP86/SVP. Es wurde nur eine Frequenzanalyse der Minimumstruktur mit BP86/SVP durchgeführt. Kernabstände: $d(\text{Zr}-\text{Zn})=2.740\text{-}2.921 \text{ \AA}$; $d(\text{Zn}-\text{Zn})=2.548\text{-}3.138 \text{ \AA}$.

Ergebnis deutet darauf hin, dass $[\text{Zr}(\text{ZnCp})_4(\text{ZnMe})_{10}]$ eine realistische experimentelle Zielverbindung darstellt.

Obwohl in den hypothetischen Verbindungen $[\text{M}(\text{EH})_{13}]$ sogar ein Ligand EH weniger vorhanden ist, ist die Suche nach Minimumstrukturen mit Koordinationszahl 13 schwieriger als im Fall der vierzehnfach koordinierten Verbindungen. Ein Grund könnte sein, dass 13 Liganden sich nicht gut gleichmäßig über die Bindungssphäre des Zentralatoms verteilen können. Allgemein wurde bei der Suche nach lokalen Minima von einer Struktur ausgegangen, bei der einer der beiden Sechsringe in der D_{6d} -Struktur von $[\text{M}(\text{EH})_{14}]$ durch einen Fünfring ersetzt wurde. Es wurden so C_{2v} -symmetrische Startstrukturen erhalten, die unter dieser Symmetrieeinschränkung optimiert wurden. Entlang imaginärer Moden der resultierenden stationären Punkte größer als -20 cm^{-1} wurde ausgelenkt und erneut die Geometrie optimiert. Auf diese Art wurden nur für $[\text{Nb}(\text{ZnH})_{13}]$ und $[\text{Ta}(\text{ZnH})_{13}]$ Minima mit $CN = 13$ gefunden. In allen anderen Verbindungen führten Geometrieoptimierungen zur Dissoziation wenigstens eines EH-Liganden (Abb. 5.41).

Die gefundenen Minimstrukturen von $[\text{Nb}(\text{ZnH})_{13}]$ und $[\text{Ta}(\text{ZnH})_{13}]$ wurden für alle anderen untersuchten Verbindungen nochmals als Startstrukturen für eine weitere Geometrieoptimierung verwendet. Diese Optimierungen führten allerdings wieder nur zu Strukturen, in denen mindestens ein EH-Ligand vom Zentralatom dissoziiert wurde (Abb. 5.41).

Für die Strukturen von $[\text{Nb}(\text{ZnH})_{13}]$ und $[\text{Ta}(\text{ZnH})_{13}]$ mit der Koordinationszahl 13 streuen die erhaltenen M–E-Abstände noch stärker als für $[\text{M}(\text{EH})_{14}]$: In $[\text{Nb}(\text{ZnH})_{13}]$

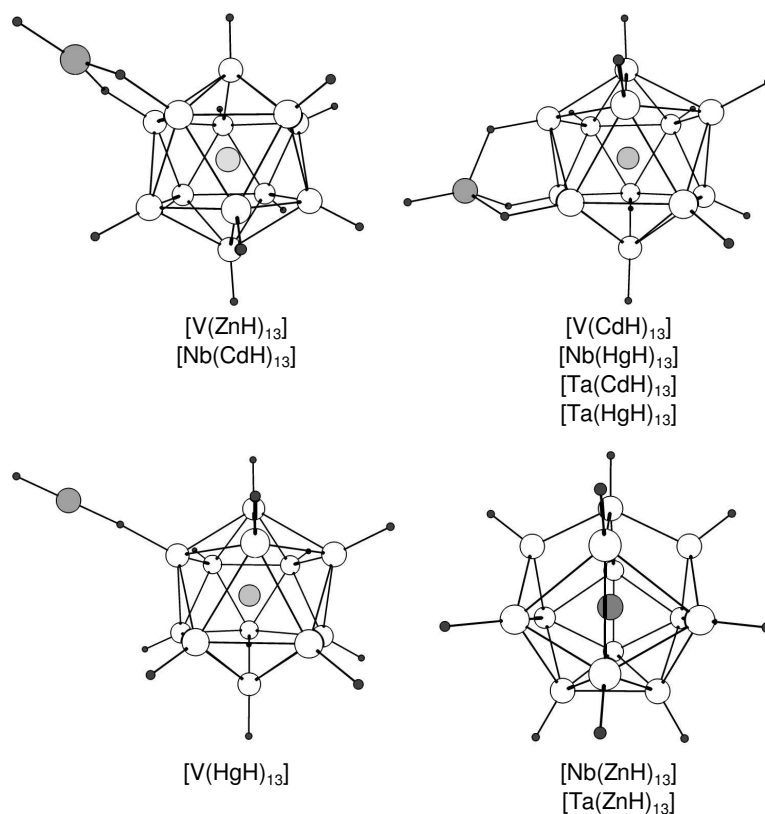


Abbildung 5.41: Strukturmodelle der Minimumstrukturen von $[M(EH)_{13}]$ ($M = V, Nb, Ta$; $E = Zn, Cd, Hg$) mit jeweils höchster Koordinationszahl am Zentralatom. Überbrückende E-Atome sind in etwas größerem Radius und mit Grauton gefärbt. Berechnet mit BP86/TZVPP.

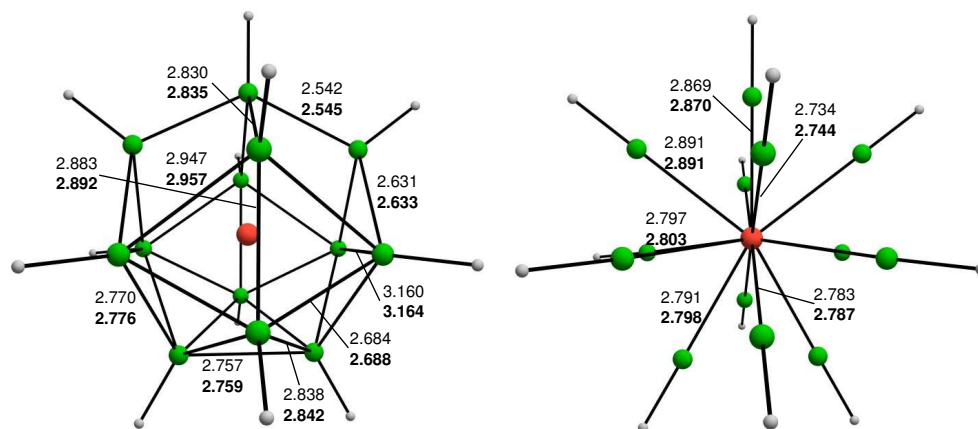


Abbildung 5.42: Ausgewählte Kernabstände in den Minimumstrukturen von $[Nb(ZnH)_{13}]$ (normale Schrift) und $[Ta(ZnH)_{13}]$ (**fette Schrift**) mit Koordinationszahl 13. Abstände in Å.

Tabelle 5.47: Energien der Reaktionen $[M(\text{GaH})_6(\text{GaH}_2)] + 13 \text{ EH}_2 \rightarrow [M(\text{EH})_{13}] + 7 \text{ GaH}_3$ mit (ΔE_o) und ohne (ΔE_e) Nullpunktschwingungskorrekturen (ZPE) in kcal/mol. Einzelpunktrechnungen auf BP86/TZVPP-Minimumstrukturen. ZPE wurden den Frequenzrechnungen mit BP86/TZVPP entnommen.

	BP86/ TZVPP		B3LYP/ TZVPP		PBE/ TZVPP		PBE0/ TZVPP		SVWN/ TZVPP		TPSS/ TZVPP		TPSSH/ TZVPP	
	ΔE_e	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o	ΔE_o
$[\text{Nb}(\text{ZnH})_{13}]$	-69.2	-64.5	-33.5	-81.9	-79.8	-146.5	-96.0	-92.2						
$[\text{Ta}(\text{ZnH})_{13}]$	-72.2	-67.4	-36.5	-84.9	-83.6	-150.2	-99.3	-95.8						

reichen sie von 2.734 bis 2.891 Å (siehe Abbildung 5.42). Dies ist ein maximaler Unterschied von 0.157 Å. In $[\text{Zr}(\text{ZnH})_{14}]$ beträgt der Unterschied in den M–E-Abständen nur 0.115 Å. Auch der Unterschied der E–E-Abstände zwischen nächsten Nachbarn ist in $[\text{Nb}(\text{ZnH})_{13}]$ $[d(\text{E}–\text{E}) = 2.542 \text{ bis } 3.160 \text{ Å}]$ deutlich größer als in $[\text{Zr}(\text{ZnH})_{14}]$ $[d(\text{E}–\text{E}) = 2.636 \text{ bis } 3.051 \text{ Å}]$. Diese Werte zeigen, dass in den Verbindungen mit der Koordinationszahl 14 die Liganden gleichmäßiger in der Ligandensphäre verteilt sind als dies in $[\text{M}(\text{EH})_{13}]$ mit $CN = 13$ möglich ist.

Die nach Gleichung (5.7) berechneten Modellreaktionen



verlaufen nach allen verwendeten Dichtefunktionalen exoenergetisch (Tabelle 5.47), die Reaktionsenergien sind allerdings kleiner als in den entsprechenden Reaktionen der Verbindungen mit Koordinationszahl 14.

5.3.1.2 Bindungsanalysen von Verbindungen $[\text{M}(\text{EH})_{14}]$

Im Folgenden wird die chemische Bindung in den sechs Verbindungen $[\text{M}(\text{EH})_{14}]$ mit der Koordinationszahl 14 diskutiert. Es wird dabei ein Fokus auf die D_{6d} -symmetrischen Strukturen gelegt, die für $[\text{Zr}(\text{ZnH})_{14}]$, $[\text{Zr}(\text{CdH})_{14}]$ und $[\text{Hf}(\text{CdH})_{14}]$ ein Minimum darstellen und in den anderen Molekülen weniger als 0.5 kcal/mol über den Minimumstrukturen liegen. Für die Moleküle $[\text{Zr}(\text{HgH})_{14}]$, $[\text{Hf}(\text{HgH})_{14}]$ (D_{2d} -symmetrische Minima) und $[\text{Hf}(\text{ZnH})_{14}]$ (D_2 -symmetrisches Minimum) werden auch die Einflüsse dieser Verzerrungen auf die chemische Bindung diskutiert.

Die Molekülorbitale von $[\text{M}(\text{EH})_{14}]$ haben eine ähnliche Form wie die der Ikosaeder $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$. Die MOs können in Sätze mit s -, p - und d -artigen Orbitalen unterteilt werden. In allen $[\text{M}(\text{EH})_{14}]$ stellen die d -artigen MOs den energetisch höchsten Satz dar. Im Fall des D_{6d} -symmetrischen $[\text{Zr}(\text{ZnH})_{14}]$ (Abbildung 5.43) sind dies die $21a_1$, $17e_2$

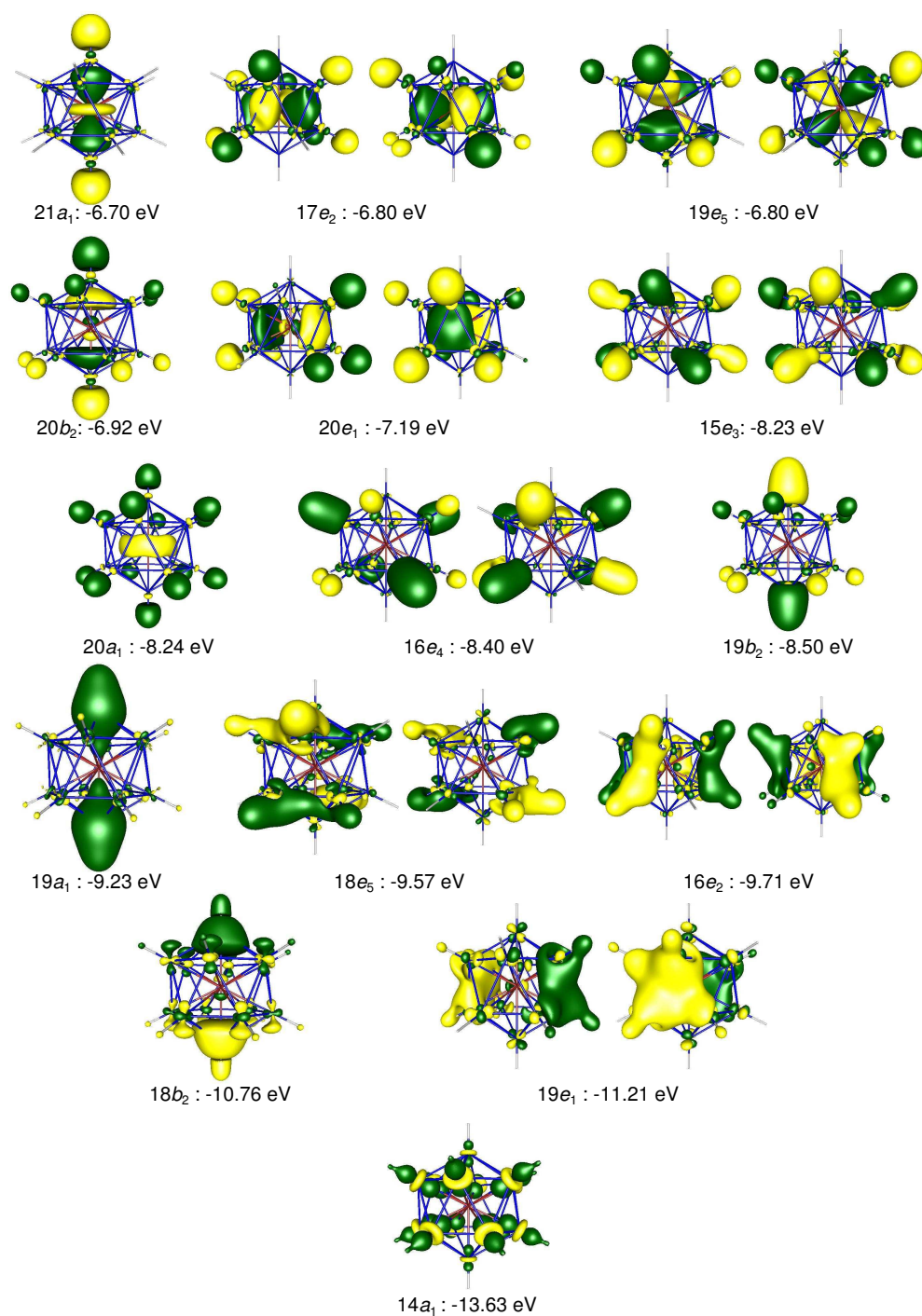


Abbildung 5.43: Besetzte Valenz-MOs von $[\text{Zr}(\text{ZnH})_{14}]$ in D_{6d} Symmetrie, die nicht ausschließlich Mischungskoeffizienten von d -AOs der Zn-Atome besitzen.

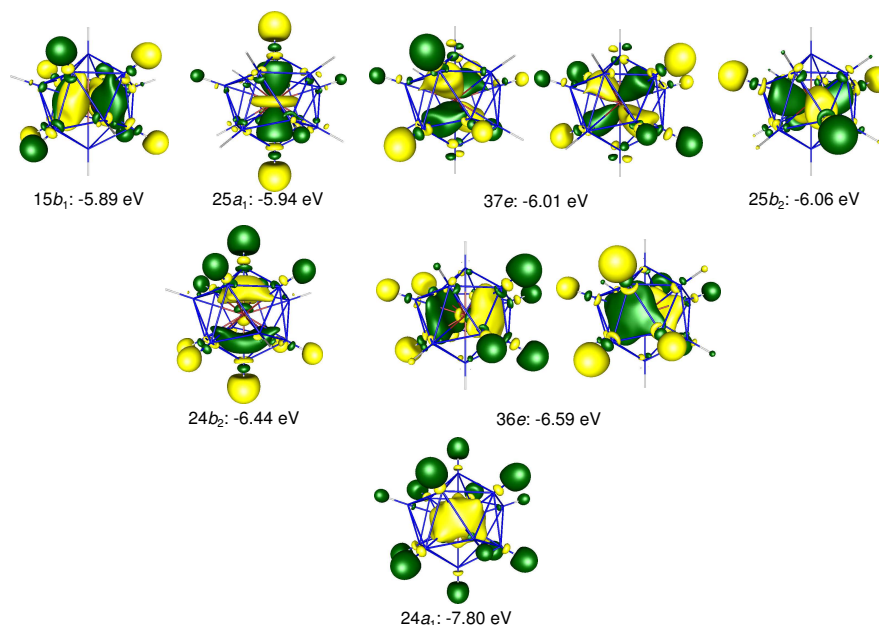


Abbildung 5.44: Höchste besetzte Valenz-MOs von $[\text{Zr}(\text{HgH})_{14}]$ in D_{2d} Symmetrie.

und $19e_5$. Sie entsprechen dem $12h_g$ -MO in $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$. Die folgenden $20b_2$ - und $20e_1$ -MOs stellen den p -artigen Satz dar, der dem $12t_{1u}$ -MO in $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ entspricht. Das s -artige $20a_1$ -MO, das dem $9a_g$ in $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ entspricht, liegt zwischen verschiedenen MOs ($15e_3$, $16e_4$, $19b_2$), die Zn–H-Bindungen darstellen. Diese entsprechen dem $8t_{2u}$ -MO in $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$. Energetisch tiefer liegen noch je ein weiterer d - und p -artiger MO-Satz. Das energetisch tiefste Valenz-MO ist totalsymmetrisch. In diesen drei MO-Sätzen haben die AOs des Zentralatoms nur kleine Koeffizienten.

In der D_{6d} -Punktgruppe sind das s - und das d_{z^2} -artige MO in der gleichen irreduziblen Darstellung a_1 und können daher mischen. Allerdings sind sie in den untersuchten Verbindungen leicht zu unterscheiden. Andere Mischungen zwischen AOs des Zentralatoms mit unterschiedlichen Nebenquantenzahlen sind für s -, p - und d -AOs in D_{6d} nicht möglich.

Die leichte Verzerrung der D_{6d} -symmetrischen Strukturen zu D_{2d} , zum Beispiel in $[\text{Zr}(\text{HgH})_{14}]$ (Abbildung 5.44), führt nicht zu einer großen Änderung der MO-Struktur. Neben der Mischung der d_{z^2} - und s -artigen (a_1) ist hier auch die Mischung aus p_x - und d_{xz} - bzw. p_y - und d_{yz} -artigen AOs (e) zwar möglich, sie liegt aber nicht vor.

AIM-Analysen finden in allen D_{6d} -symmetrischen Strukturen 14 radiale M–E-Bindungspfade. Tangentiale E–E-Bindungspfade werden zwischen den E_b -Atomen, sowohl für E_b – E_b - als auch für E_b – E'_b -Wechselwirkungen (Abbildung 5.45). Die über-

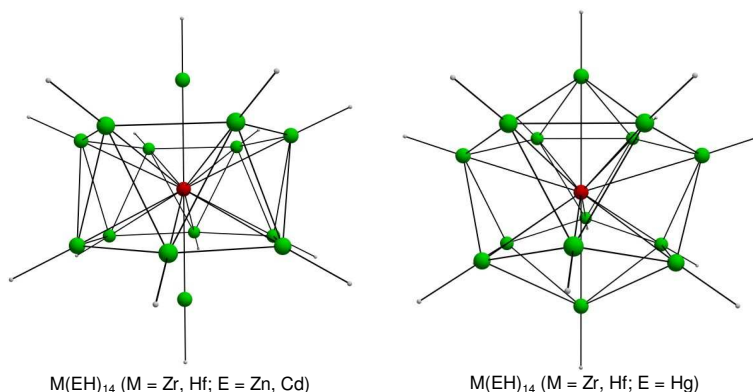


Abbildung 5.45: Repräsentation der molekularen Graphen entsprechend der AIM-Analysen von $[M(EH)_{14}]$ ($M = \text{Zr, Hf}; E = \text{Zn, Cd, Hg}$).

Tabelle 5.48: Wiberg-Bindungsindizes der D_{6d} -symmetrischen und der Minimumstrukturen von $[M(EH)_{14}]$. Bezeichnung der Atompositionen entsprechend 5.38. Berechnet mit BP86/TZVPP.

$[M(EH)_{14}]$	PG	M- E_a	M- E_b	M- E_c	E_a - E_b	E_a - E_c	E_b - E_b	E_b - E_c	E_b - E'_b	E_b - E'_c
$[\text{Zr}(\text{ZnH})_{14}]$	D_{6d}	0.38	0.43		0.07		0.14		0.10	
$[\text{Zr}(\text{CdH})_{14}]$	D_{6d}	0.46	0.45		0.08		0.16		0.10	
$[\text{Zr}(\text{HgH})_{14}]$	D_{6d}	0.46	0.43		0.09		0.17		0.11	
$[\text{Zr}(\text{HgH})_{14}]$	D_{2d}	0.45	0.45	0.39	0.12	0.04	0.15	0.17	0.08	0.12
$[\text{Hf}(\text{ZnH})_{14}]$	D_{6d}	0.40	0.45		0.07		0.14		0.09	
$[\text{Hf}(\text{ZnH})_{14}]$	D_2	0.39	0.38- 0.50		0.06- 0.07		0.13- 0.14		0.09- 0.10	
$[\text{Hf}(\text{CdH})_{14}]$	D_{6d}	0.48	0.46		0.08		0.16		0.10	
$[\text{Hf}(\text{HgH})_{14}]$	D_{6d}	0.47	0.44		0.09		0.17		0.10	
$[\text{Hf}(\text{HgH})_{14}]$	D_{2d}	0.46	0.46	0.39	0.12	0.04	0.15	0.16	0.08	0.12

kappenden Atome E_a sind über Bindungspfade nur mit dem Zentralatom und einem Wasserstoffatom verbunden.

Die Verzerrung von $[\text{Hf}(\text{ZnH})_{14}]$ in die D_2 -Symmetrie führt zu keiner Änderung des molekularen Graphen. Die Verzerrung von $[\text{Zr}(\text{HgH})_{14}]$ und $[\text{Hf}(\text{HgH})_{14}]$ in die D_{2d} -Minimumstruktur liefert allerdings einen geänderten molekularen Graphen, in dem jedes Quecksilberatom mit genau vier anderen Hg-Atomen, dem Zentralatom und einem Wasserstoffatom über Bindungspfade verknüpft ist.

Wiberg-Bindungsindizes (WBI, Tabelle 5.48) in D_{6d} -symmetrischen Strukturen haben ähnliche Werte wie in allen anderen bisher diskutierten Verbindungen. WBI der radialen M-E-Wechselwirkungen liegen zwischen 0.4 bis 0.5. Die WBI der radialen Wechselwirkungen sind für jene Bindungen relativ groß (> 0.1), für die in der AIM-Analyse Bindungspfade gefunden werden. Sie korrelieren für die jeweilige Verbindung mit dem

Tabelle 5.49: Ergebnisse der EDA von $[\text{Zr}(\text{ZnH})_{14}]$ in D_{6d} -Symmetrie. Fragmente Zr und $(\text{ZnH})_{14}$ mit unterschiedlichen Ladungen und elektronischen Zuständen. Berechnet mit BP86/TZ2P+. Energien in kcal/mol.

	Zr (s^2d^2) + (ZnH) ₁₄		Zr (s^1d^3) + (ZnH) ₁₄		Zr (s^0d^4) + (ZnH) ₁₄		Zr [−] (s^0d^5) + (ZnH) ₁₄ ⁺	
ΔE_{int}	−416.0		−365.5		−359.6		−530.1	
ΔE_{Pauli}	538.5		493.9		422.1		827.5	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[\text{a}]}$	−475.0	(49.7%)	−465.2	(54.1%)	−444.7	(56.9%)	−881.5	(64.9%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[\text{a}]}$	−480.4	(50.3%)	−394.2	(45.9%)	−337.1	(43.1%)	−476.1	(35.1%)
$\Delta E(a_1) (s, d_{z^2})^{[\text{b}]}$	−228.8	(47.6%)	−168.8	(42.8%)	−24.7	(7.3%)	−171.5	(36.0%)
$\Delta E(a_2)^{[\text{b}]}$	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)
$\Delta E(b_1)^{[\text{b}]}$	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)
$\Delta E(b_2) (p_z)^{[\text{b}]}$	−5.5	(1.2%)	−4.4	(1.1%)	−2.5	(0.7%)	+0.5	(−0.1%)
$\Delta E(e_1) (p_x, p_y)^{[\text{b}]}$	−10.2	(2.1%)	−6.1	(1.5%)	−3.2	(1.0%)	+2.3	(−0.5%)
$\Delta E(e_2) (d_{x^2-y^2}, d_{xy})^{[\text{b}]}$	−71.9	(15.0%)	−158.9	(40.3%)	−156.1	(46.3%)	−159.0	(33.4%)
$\Delta E(e_3)^{[\text{b}]}$	−2.0	(0.4%)	−1.2	(0.3%)	−1.0	(0.3%)	−0.2	(<0.1%)
$\Delta E(e_4)^{[\text{b}]}$	−1.9	(0.4%)	−1.5	(0.4%)	−1.2	(0.3%)	−0.2	(<0.1%)
$\Delta E(e_5) (d_{xz}, d_{yz})^{[\text{b}]}$	−160.0	(33.3%)	−53.4	(13.6%)	−148.4	(44.0%)	−148.0	(31.1%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

Abstand der entsprechenden Atome E.

Zur Wahl der elektronischen Zustände der Fragmente für die EDA wurden unterschiedliche Testrechnungen für die Wechselwirkung $\text{Zr} + (\text{ZnH})_{14}$ durchgeführt. Für Zr mit s^0d^4 -Besetzung und dem $(\text{ZnH})_{14}$ -Fragment in einem passenden Quintett-Zustand werden die kleinsten Werte für ΔE_{int} , ΔE_{orb} und ΔE_{Pauli} erhalten (Tabelle 5.49). Deshalb wurden diese Fragmente als Referenzzustand für die EDA gewählt. Aus Symmetriegründen ist das d_{z^2} -AO unbesetzt.

Abgesehen von den Beiträgen der Donierung in das d_{z^2} -AO und jener in das s -AO am Zentralatom können alle wichtigen Orbitalbeiträge Wechselwirkungen mit bestimmten p - oder d -Orbitalen zugeordnet werden. Da die EDA-NOCV allerdings auch die Unterscheidung zwischen Donierung und Rückdonierung in den Elektronenpaarbindungen erlaubt, werden diese Analysen für den gefundenen elektronischen Zustand der Fragmente diskutiert. EDA-NOCV wurden für alle Verbindungen in der D_{6d} -Symmetrie durchgeführt, da diese Strukturen energetisch nicht weit vom jeweiligen Minimum entfernt sind. Im Fall der Verbindungen mit D_{2d} -symmetrischem Minimum werden auch die Unterschiede, die diese leichte Verzerrung auslöst, diskutiert.

Die Ergebnisse der EDA-NOCV finden sich in den Tabellen 5.50 bis 5.52. Die Wechselwirkungsenergien ΔE_{int} sind für die Hf-Verbindungen größer als für die Zr-Verbindungen. In allen bisher diskutierten Molekülen $[\text{M}(\text{EH})_n]$, in denen Elektronenpaarbindungen vorliegen, wird dieses Ergebnis ebenfalls erhalten: Die Bindungen zu den schweren Homologen sind die stärksten. Die gleichen Abfolgen werden auch für ΔE_{Pauli} , ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} erhalten, deren Betrag für die Hf-Verbindungen größer sind als für die Zr-Verbindungen. Die diffusere Elektronenverteilung des Zentralatoms und die damit einhergehende größere Überlappung der Elektronendichten erklärt die größere elektrostatische Wechselwirkung genauso wie die größere Pauli-Repulsion. Die größten Beiträge zu ΔE_{orb} liefern die α -Elektronen der einfach besetzten d -AOs des Zentralatoms ($\rho_{\text{def}}[1\alpha]$ bis $\rho_{\text{def}}[4\alpha]$, siehe Abbildung 5.46 für $[\text{Zr}(\text{ZnH})_{14}]$). Da in den Fragmenten diese d -AOs mit α -Elektronen besetzt wurden, ist dieser Beitrag die Rückdonierung von Elektronendichte in den Käfig. Er korreliert in den Verbindungen $[\text{M}(\text{EH})_{14}]$ mit dem Verlauf von ΔE_{orb} . Dies wird für den Vergleich von Mo- und W-Verbindungen (Abschnitt 5.1.1.2) ebenfalls gefunden. Donierung in die einfach besetzten d -Orbitale an den Zentralatomen [$\rho_{\text{def}}(2\beta)$ bis $\rho_{\text{def}}(5\beta)$] liefern nur einen sehr kleinen Beitrag zu ΔE_{orb} , ebenso die Donierungen in die leeren s - [$\rho_{\text{def}}(6\alpha)$ und $\rho_{\text{def}}(6\beta)$] und p -AOs [$\rho_{\text{def}}(7\alpha)$ bis $\rho_{\text{def}}(9\alpha)$ und $\rho_{\text{def}}(7\beta)$ bis $\rho_{\text{def}}(9\beta)$]. Die Donierungen in das leere s -AO von Hf sind etwas größer als Donierungen in das Zr_s -AO, da aufgrund der relativistischen Effekte das Valenz- s -AO des Hf ein besserer Akzeptor ist (dieser Einfluss der relativistischen

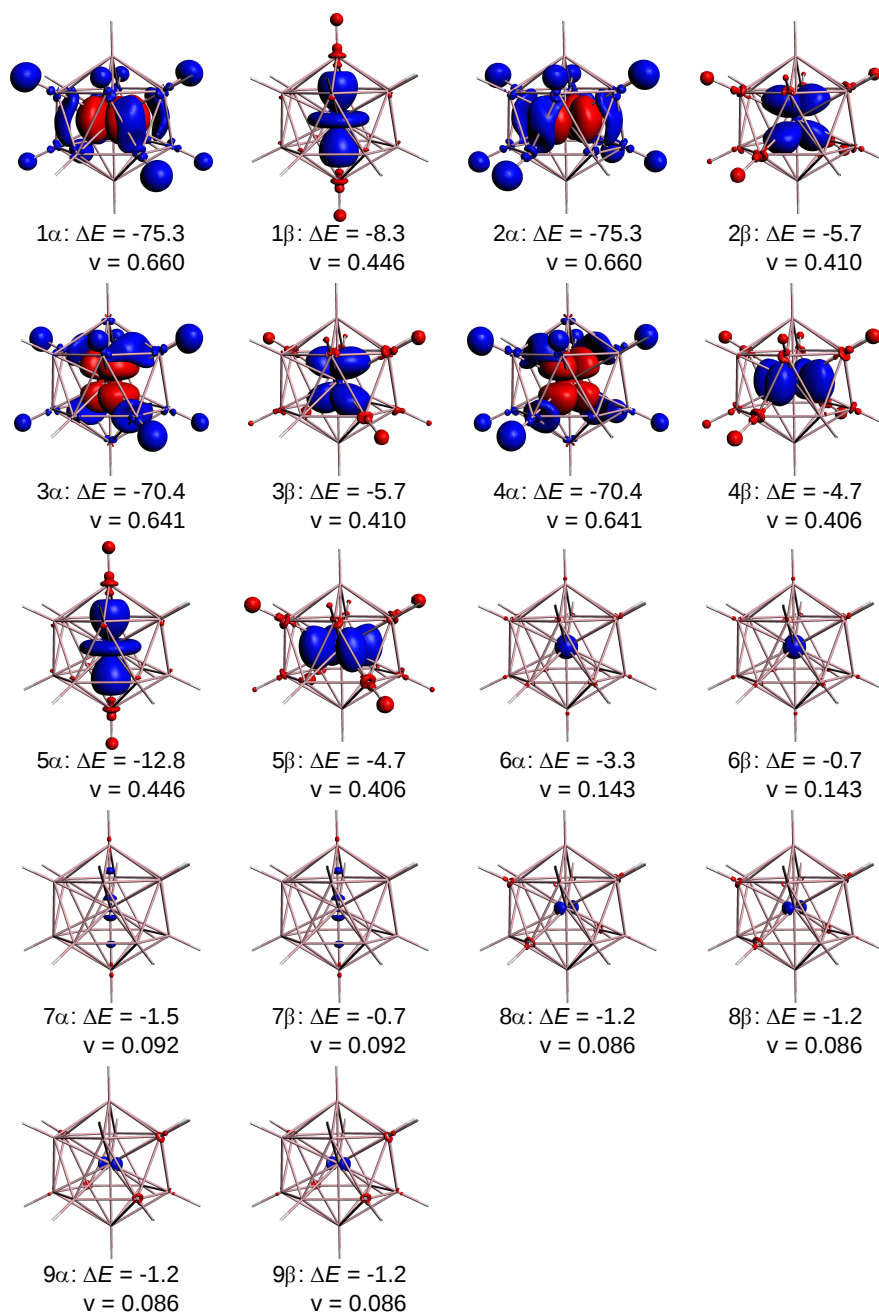


Abbildung 5.46: NOCV-Deformationsdichten von $\text{Zr} + (\text{ZnH})_{14}$. Während der Bindungsbildung wird Elektronendichte aus den roten in die blauen Bereiche verschoben. Energien ΔE in kcal/mol, NOCV-Eigenwerte v in e .

Tabelle 5.50: Ergebnisse der EDA-NOCV von $[M(\text{ZnH})_{12}]$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) mit BP86/TZ2P+. Die Fragmente sind $M(s^0 d^{4\alpha})$ und $(\text{ZnH})_{14}$ im entsprechenden Quintett-Zustand in D_{6d} -Symmetrie. Energien in kcal/mol.

	Zr + $(\text{ZnH})_{14}$		Hf + $(\text{ZnH})_{14}$	
ΔE_{int}	−359.6		−417.9	
ΔE_{Pauli}	422.1		464.4	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	−444.7	(56.9%)	−503.1	(57.0%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	−337.1	(43.1%)	−379.2	(43.0%)
$\Delta E(1\alpha)^{[b]}$	−75.3	($d_{x^2-y^2}$; 0.660)	−83.2	($d_{x^2-y^2}$; 0.681)
$\Delta E(2\alpha)^{[b]}$	−75.3	(d_{xy} ; 0.660)	−83.2	(d_{xy} ; 0.681)
$\Delta E(3\alpha)^{[b]}$	−70.4	(d_{xz} ; 0.641)	−77.1	(d_{xz} ; 0.658)
$\Delta E(4\alpha)^{[b]}$	−70.4	(d_{yz} ; 0.641)	−77.1	(d_{yz} ; 0.658)
$\Delta E(5\alpha)^{[b]}$	−12.8	(d_{z^2} ; 0.446)	−12.9	(d_{z^2} ; 0.407)
$\Delta E(6\alpha)^{[b]}$	−3.3	(s ; 0.143)	−6.6	(s ; 0.192)
$\Delta E(7\alpha)^{[b]}$	−1.5	(p_z ; 0.092)	−2.1	(p_z ; 0.097)
$\Delta E(8\alpha)^{[b]}$	−1.2	(p_y ; 0.086)	−1.7	(p_y ; 0.091)
$\Delta E(9\alpha)^{[b]}$	−1.2	(p_x ; 0.086)	−1.7	(p_x ; 0.091)
$\Delta E(1\beta)^{[b]}$	−8.3	(d_{z^2} ; 0.446)	−8.9	(d_{z^2} ; 0.407)
$\Delta E(2\beta)^{[b]}$	−5.7	(d_{yz} ; 0.410)	−6.5	(d_{yz} ; 0.374)
$\Delta E(3\beta)^{[b]}$	−5.7	(d_{xz} ; 0.410)	−6.5	(d_{xz} ; 0.374)
$\Delta E(4\beta)^{[b]}$	−4.7	(d_{xy} ; 0.406)	−5.5	(d_{xy} ; 0.370)
$\Delta E(5\beta)^{[b]}$	−4.7	($d_{x^2-y^2}$; 0.406)	−5.5	($d_{x^2-y^2}$; 0.370)
$\Delta E(6\beta)^{[b]}$	−0.7	(s ; 0.143)	−2.5	(s ; 0.192)
$\Delta E(7\beta)^{[b]}$	−0.7	(p_z ; 0.092)	−1.1	(p_z ; 0.097)
$\Delta E(8\beta)^{[b]}$	−0.2	(p_y ; 0.086)	−0.6	(p_y ; 0.091)
$\Delta E(9\beta)^{[b]}$	−0.2	(p_x ; 0.086)	−0.6	(p_x ; 0.091)
$\sum \Delta E(s)^{[c]}$	−4.0	(1.2%)	−9.1	(2.4%)
$\sum \Delta E(d)^{[c]}$	−333.3	(98.9%)	−366.4	(96.6%)
$\sum \Delta E(p)^{[c]}$	−5.0	(1.5%)	−7.8	(2.1%)
Rest ^[c]	+5.1	(−1.5%)	+4.1	(−1.1%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[c] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

Tabelle 5.51: Ergebnisse der EDA-NOCV von $[M(\text{CdH})_{12}]$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) mit BP86/TZ2P+. Die Fragmente sind $M(s^0 d^{4\alpha})$ und $(\text{CdH})_{14}$ im entsprechenden Quintett-Zustand in D_{6d} -Symmetrie. Energien in kcal/mol.

	Zr + $(\text{CdH})_{14}$		Hf + $(\text{CdH})_{14}$	
ΔE_{int}	−333.3		−384.7	
ΔE_{Pauli}	366.8		414.2	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	−410.4	(58.6%)	−472.7	(59.2%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	−289.7	(41.4%)	−326.2	(40.8%)
$\Delta E(1\alpha)^{[b]}$	−59.9	($d_{x^2-y^2}$; 0.670)	−64.9	($d_{x^2-y^2}$; 0.681)
$\Delta E(2\alpha)^{[b]}$	−59.9	(d_{xy} ; 0.670)	−64.9	(d_{xy} ; 0.681)
$\Delta E(3\alpha)^{[b]}$	−56.8	(d_{xz} ; 0.659)	−61.1	(d_{xz} ; 0.666)
$\Delta E(4\alpha)^{[b]}$	−56.8	(d_{yz} ; 0.659)	−61.1	(d_{yz} ; 0.666)
$\Delta E(5\alpha)^{[b]}$	−13.4	(d_{z^2} ; 0.473)	−14.0	(d_{z^2} ; 0.448)
$\Delta E(6\alpha)^{[b]}$	−4.8	(s ; 0.164)	−9.2	(s ; 0.230)
$\Delta E(7\alpha)^{[b]}$	−1.9	(p_z ; 0.099)	−2.7	(p_z ; 0.111)
$\Delta E(8\alpha)^{[b]}$	−1.6	(p_y ; 0.092)	−2.2	(p_y ; 0.103)
$\Delta E(9\alpha)^{[b]}$	−1.6	(p_x ; 0.092)	−2.2	(p_x ; 0.103)
$\Delta E(1\beta)^{[b]}$	−8.6	(d_{z^2} ; 0.473)	−9.5	(d_{z^2} ; 0.448)
$\Delta E(2\beta)^{[b]}$	−4.0	(d_{yz} ; 0.418)	−4.8	(d_{yz} ; 0.393)
$\Delta E(3\beta)^{[b]}$	−4.0	(d_{xz} ; 0.418)	−4.8	(d_{xz} ; 0.393)
$\Delta E(4\beta)^{[b]}$	−5.0	(d_{xy} ; 0.416)	−5.8	(d_{xy} ; 0.391)
$\Delta E(5\beta)^{[b]}$	−5.0	($d_{x^2-y^2}$; 0.416)	−5.8	($d_{x^2-y^2}$; 0.391)
$\Delta E(6\beta)^{[b]}$	−1.6	(s ; 0.164)	−4.0	(s ; 0.230)
$\Delta E(7\beta)^{[b]}$	−0.9	(p_z ; 0.099)	−1.4	(p_z ; 0.111)
$\Delta E(8\beta)^{[b]}$	−0.4	(p_y ; 0.092)	−0.8	(p_y ; 0.103)
$\Delta E(9\beta)^{[b]}$	−0.4	(p_x ; 0.092)	−0.8	(p_x ; 0.103)
$\sum \Delta E(s)^{[c]}$	−6.4	(2.2%)	−13.2	(4.0%)
$\sum \Delta E(d)^{[c]}$	−273.4	(94.4%)	−296.7	(91.0%)
$\sum \Delta E(p)^{[c]}$	−6.8	(2.3%)	−10.1	(3.1%)
Rest ^[c]	−3.1	(1.1%)	−6.2	(1.9%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[c] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

Tabelle 5.52: Ergebnisse der EDA-NOCV von $[M(\text{HgH})_{12}]$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) mit BP86/TZ2P+. Die Fragmente sind $M(s^0 d^{4\alpha})$ und $(\text{HgH})_{14}$ im entsprechenden Quintett-Zustand in D_{6d} -Symmetrie. Energien in kcal/mol.

	Zr + (HgH) ₁₄		Hf + (HgH) ₁₄	
ΔE_{int}	−350.2		−402.2	
ΔE_{Pauli}	425.7		482.5	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	−453.7	(58.5%)	−523.4	(59.2%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	−322.2	(41.5%)	−361.3	(40.8%)
$\Delta E(1\alpha)^{[b]}$	−64.6	($d_{x^2-y^2}$; 0.688)	−71.4	($d_{x^2-y^2}$; 0.696)
$\Delta E(2\alpha)^{[b]}$	−64.6	(d_{xy} ; 0.688)	−71.4	(d_{xy} ; 0.696)
$\Delta E(3\alpha)^{[b]}$	−66.5	(d_{xz} ; 0.687)	−68.9	(d_{xz} ; 0.694)
$\Delta E(4\alpha)^{[b]}$	−66.5	(d_{yz} ; 0.687)	−68.9	(d_{yz} ; 0.694)
$\Delta E(5\alpha)^{[b]}$	−14.0	(d_{z^2} ; 0.477)	−14.9	(d_{z^2} ; 0.455)
$\Delta E(6\alpha)^{[b]}$	−5.0	(s ; 0.163)	−9.3	(s ; 0.226)
$\Delta E(7\alpha)^{[b]}$	−2.1	(p_z ; 0.107)	−2.9	(p_z ; 0.119)
$\Delta E(8\alpha)^{[b]}$	−1.7	(p_y ; 0.094)	−2.4	(p_y ; 0.104)
$\Delta E(9\alpha)^{[b]}$	−1.7	(p_x ; 0.094)	−2.4	(p_x ; 0.104)
$\Delta E(1\beta)^{[b]}$	−9.3	(d_{z^2} ; 0.477)	−10.5	(d_{z^2} ; 0.455)
$\Delta E(2\beta)^{[b]}$	−3.7	(d_{yz} ; 0.410)	−4.6	(d_{yz} ; 0.387)
$\Delta E(3\beta)^{[b]}$	−3.7	(d_{xz} ; 0.410)	−4.6	(d_{xz} ; 0.387)
$\Delta E(4\beta)^{[b]}$	−4.6	(d_{xy} ; 0.400)	−5.5	(d_{xy} ; 0.378)
$\Delta E(5\beta)^{[b]}$	−4.6	($d_{x^2-y^2}$; 0.400)	−5.5	($d_{x^2-y^2}$; 0.378)
$\Delta E(6\beta)^{[b]}$	−1.8	(s ; 0.163)	−4.1	(s ; 0.226)
$\Delta E(7\beta)^{[b]}$	−1.0	(p_z ; 0.107)	−1.5	(p_z ; 0.119)
$\Delta E(8\beta)^{[b]}$	−0.5	(p_y ; 0.094)	−0.9	(p_y ; 0.104)
$\Delta E(9\beta)^{[b]}$	−0.5	(p_x ; 0.094)	−0.9	(p_x ; 0.104)
$\sum \Delta E(s)^{[c]}$	−3.9	(1.2%)	−13.4	(3.7%)
$\sum \Delta E(d)^{[c]}$	−302.1	(93.8%)	−326.2	(90.3%)
$\sum \Delta E(p)^{[c]}$	−7.5	(2.3%)	−11.0	(3.0%)
Rest ^[c]	−8.7	(2.7%)	−10.7	(3.0%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[c] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

Effekte wurde bereits in den vorangegangenen Abschnitten zur Erklärung dieses Trends geliefert).

Die Quecksilberverbindungen $[\text{Zr}(\text{HgH})_{14}]$ und $[\text{Hf}(\text{HgH})_{14}]$ haben D_{2d} -symmetrische Minimumgeometrien. Energiedekompositionsanalysen dieser beiden Verbindungen in D_{2d} liefern keine prinzipiellen Unterschiede zu den Analysen der selben Verbindungen in D_{6d} -symmetrischer Geometrie (Tabelle 5.53 und Abbildung 5.47), die auch nur 0.4 kcal/mol höher in der Energie liegt.

Auffallend ist, dass die gesamte Wechselwirkungsenergie zwischen M und $(\text{HgH})_{14}$ in den D_{2d} -symmetrischen Strukturen etwas geringer ist als in den D_{6d} -symmetrischen Strukturen [vgl. Tabelle 5.53 (D_{2d}) mit 5.52 (D_{6d})]. Dies zeigt, dass die D_{2d} -Struktur nicht durch eine Verstärkung der Bindung zum Zentralatom erzeugt wird, sondern dass sie zu einer Stabilisierung innerhalb des $(\text{HgH})_{14}$ -Fragments führt. Die Bindung zu den Zentralatomen würde die D_{6d} -Symmetrie bevorzugen.

Partialladungen nach Hirshfeld zeigen, dass die Zentralatome Netto-Akzeptoren sind. Dies ist scheinbar ein Widerspruch zu den Ergebnissen der EDA-NOCV, die gezeigt haben, dass die Rückdonierungen die großen Beiträge zu ΔE_{orb} liefern. Allerdings gibt es nicht notwendigerweise eine Korrelation zwischen dem Energiegewinn und der damit einhergehenden Ladungsverschiebung. Die Eigenwerte der NOCV-Deformationsdichten sind ein Maß für die Ladungsverschiebung während der beschriebenen Wechselwirkung. Rückdonierung vom Zentralatom wird immer von den $\rho_{\text{def}}(1\alpha)$ bis $\rho_{\text{def}}(4\alpha)$ beschrieben. Alle übrigen ρ_{def} beschreiben Donierungen zum Zentralatom. Die Energiebeiträge dieser Donierungen sind in ihrer Summe deutlich kleiner als die Energien der vier Rückdonierungsbeiträge. Die Summe der NOCV-Eigenwerte der Donierungen allerdings ist immer größer (3.338 e in $[\text{Zr}(\text{ZnH})_{14}]$) als die Summe der NOCV-Eigenwerte der Rückdonierungen (2.602 e). Auch die Analyse der NOCV liefert demnach das Ergebnis, dass die Zentralatome in $[\text{M}(\text{EH})_{14}]$ Netto-Akzeptoren sind (3.338 e – 2.602 e = 0.736 e Donierung zum Zentralatom). Wie bereits in Abschnitt 5.1.1.2 diskutiert, sind in den Deformationsdichten auch Ladungsverschiebungen innerhalb eines Fragments enthalten, so dass die erhaltenen NOCV-Eigenwerte nur eine grobe Näherung für die Ladungsverschiebung von einem Fragment zum anderen sind.

Im Fall der $[\text{M}(\text{EH})_{14}]$ sind die Rückschlüsse über die Ladungsverteilung während der Bindungsbildung aus den NOCV allerdings ähnlich jenen der Hirshfeld-Analyse: Die auffällig kleine negative Ladung des Hf in $[\text{Hf}(\text{ZnH})_{14}]$ geht auch mit einem kleineren Wert für die Netto-Donierung zum Hf nach der NOCV-Analyse einher (0.566 e), verglichen mit $[\text{Zr}(\text{ZnH})_{14}]$. Für $[\text{Hf}(\text{CdH})_{14}]$ wird nach der Hirshfeld-Analyse eine Ladung von –0.21 e am Hf erhalten, die Netto-Donierung nach der NOCV-Analyse beträgt

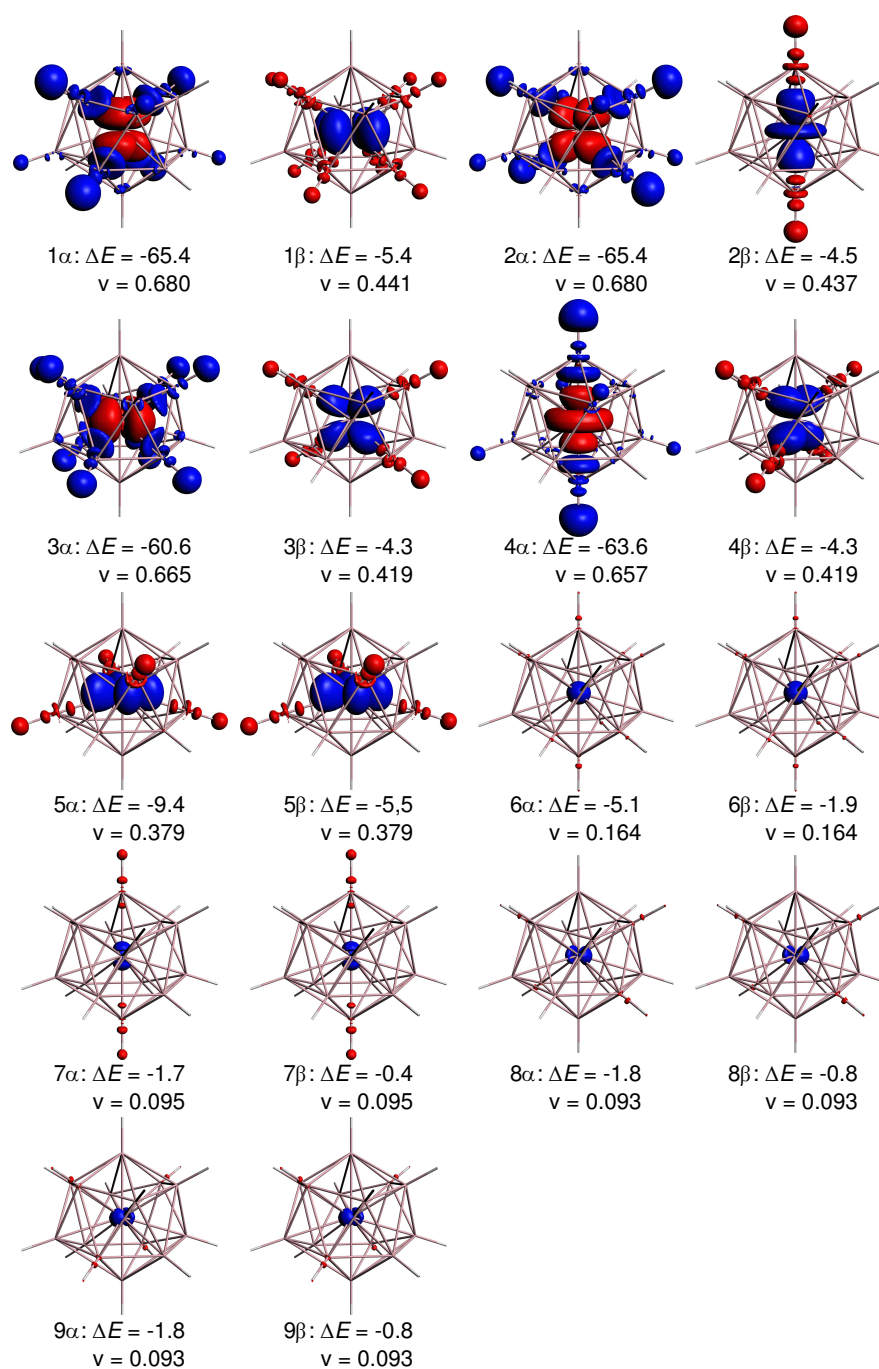


Abbildung 5.47: NOCV-Deformationsdichten von $\text{Zr} + (\text{HgH})_{14}$. Während der Bindungsbildung wird Elektronendichte aus den roten in die blauen Bereiche verschoben. Energien ΔE in kcal/mol, NOCV-Eigenwerte v in e .

Tabelle 5.53: Ergebnisse der EDA-NOCV von $[M(\text{HgH})_{12}]$ ($M = \text{Zr}, \text{Hf}$) mit BP86/TZ2P+. Die Fragmente sind $M(s^0 d^{4\alpha})$ und $(\text{HgH})_{14}$ im entsprechenden Quintett-Zustand in D_{2d} -Symmetrie. Energien in kcal/mol.

	Zr + $(\text{HgH})_{14}$		Hf + $(\text{HgH})_{14}$	
ΔE_{int}	−340.7		−391.6	
ΔE_{Pauli}	444.3		506.5	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	−476.4	(60.7%)	−551.6	(61.4%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	−308.6	(39.3%)	−346.5	(38.6%)
$\Delta E(1\alpha)^{[b]}$	−65.4	(d_{yz} ; 0.680)	−69.6	(d_{yz} ; 0.686)
$\Delta E(2\alpha)^{[b]}$	−65.4	(d_{xz} ; 0.680)	−69.6	(d_{xz} ; 0.686)
$\Delta E(3\alpha)^{[b]}$	−60.6	($d_{x^2-y^2}$; 0.665)	−65.4	($d_{x^2-y^2}$; 0.673)
$\Delta E(4\alpha)^{[b]}$	−63.6	(d_{z^2} ; 0.657)	−68.1	(d_{z^2} ; 0.666)
$\Delta E(5\alpha)^{[b]}$	−9.4	(d_{xy} ; 0.379)	−9.6	(d_{xy} ; 0.354)
$\Delta E(6\alpha)^{[b]}$	−5.1	(s ; 0.164)	−9.4	(s ; 0.226)
$\Delta E(7\alpha)^{[b]}$	−1.7	(p_z ; 0.095)	−2.4	(p_z ; 0.104)
$\Delta E(8\alpha)^{[b]}$	−1.8	(p_y ; 0.093)	−2.5	(p_y ; 0.103)
$\Delta E(9\alpha)^{[b]}$	−1.8	(p_x ; 0.093)	−2.5	(p_x ; 0.103)
$\Delta E(1\beta)^{[b]}$	−5.4	($d_{x^2-y^2}$; 0.441)	−6.6	($d_{x^2-y^2}$; 0.418)
$\Delta E(2\beta)^{[b]}$	−4.5	(d_{z^2} ; 0.437)	−5.7	(d_{z^2} ; 0.416)
$\Delta E(3\beta)^{[b]}$	−4.3	(d_{yz} ; 0.419)	−5.4	(d_{yz} ; 0.396)
$\Delta E(4\beta)^{[b]}$	−4.3	(d_{xz} ; 0.419)	−5.4	(d_{xz} ; 0.396)
$\Delta E(5\beta)^{[b]}$	−5.5	(d_{xy} ; 0.379)	−5.9	(d_{xy} ; 0.354)
$\Delta E(6\beta)^{[b]}$	−1.9	(s ; 0.164)	−4.4	(s ; 0.227)
$\Delta E(7\beta)^{[b]}$	−0.4	(p_z ; 0.095)	−0.8	(p_z ; 0.104)
$\Delta E(8\beta)^{[b]}$	−0.8	(p_y ; 0.093)	−1.2	(p_y ; 0.103)
$\Delta E(9\beta)^{[b]}$	−0.8	(p_x ; 0.093)	−1.2	(p_x ; 0.103)
$\sum \Delta E(s)^{[c]}$	−7.0	(2.3%)	−13.8	(4.0%)
$\sum \Delta E(d)^{[c]}$	−285.4	(92.5%)	−311.3	(89.8%)
$\sum \Delta E(p)^{[c]}$	−7.3	(2.4%)	−10.6	(3.1%)
Rest ^[c]	−8.9	(2.9%)	−10.8	(3.1%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[c] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

Tabelle 5.54: BP86/TZ2P+ Hirshfeld-Partialladungen der Verbindungen $[M(EH)_{14}]$ in D_{6d} - und in der Minimumgeometrie. Atombezeichnungen entsprechend Abbildung 5.38.

	PG	M	E _a	E _b	E _c	H _a	H _b	H _c
$[Zr(ZnH)_{14}]$	D_{6d}	-0.23	+0.17	+0.17		-0.17	-0.15	
$[Zr(CdH)_{14}]$	D_{6d}	-0.31	+0.15	+0.18		-0.17	-0.15	
$[Zr(HgH)_{14}]$	D_{6d}	-0.33	+0.11	+0.15		-0.14	-0.12	
$[Zr(HgH)_{14}]$	D_{2d}	-0.32	+0.13	+0.14	+0.17	-0.13	-0.12	-0.13
$[Hf(ZnH)_{14}]$	D_{6d}	-0.04	+0.16	+0.16		-0.17	-0.16	
$[Hf(ZnH)_{14}]$	D_2	-0.04	+0.16	+0.14- +0.19		-0.17	-0.15- -0.16	
$[Hf(CdH)_{14}]$	D_{6d}	-0.21	+0.14	+0.17		-0.17	-0.15	
$[Hf(HgH)_{14}]$	D_{6d}	-0.24	+0.10	+0.14		-0.14	-0.12	
$[Hf(HgH)_{14}]$	D_{2d}	-0.24	+0.12	+0.13	+0.17	-0.13	-0.12	-0.11

0.880 *e*. Im Fall kleiner positiver Ladungen am Zentralatom würde die NOCV-Analyse vermutlich dennoch in dieser Verbindungsklasse einen Netto-Akzeptor ergeben. Die unterschiedlichen Aussagen ließen sich dann damit erklären, dass nach der NOCV-Analyse eben auch Dichteänderungen innerhalb eines Fragments enthalten sind und nicht nur reine Donierungen von einem Fragment in das andere.

5.3.1.3 Bindungsanalysen von Verbindungen $[M(EH)_{13}]$

Da nur zwei Verbindungen $[M(EH)_{13}]$ mit der Koordinationszahl 13 als Minimum gefunden wurden, fallen auch die Bindungsanalysen nicht umfangreich aus. Die Molekülorbitale von $[M(ZnH)_{13}]$ ($M = Nb, Ta$) (Abbildung 5.48) weisen prinzipiell die gleichen Sätze *s*-, *p*- und *d*-artiger MOs auf, die auch schon in allen anderen bisher untersuchten Verbindungen gefunden wurden. Es liegen allerdings starke Mischungen vor, die aufgrund der geringen Symmetrie der Verbindungen erlaubt sind.

Wie in den $[M(EH)_{14}]$ stellen die obersten fünf MOs (51 b_2 bis 51 b_1) den *d*-artigen und die nächsten drei den *p*-artigen MO-Satz dar. Starke *p/d*-Mischungen liegen in den MOs 51 b_2 und 50 b_2 vor, ebenso in 73 a_1 , 72 a_1 und 71 a_1 . Das 69 a_1 hingegen zeigt eindeutig hauptsächlich *s*-Anteile des Zentralatoms ohne Mischungen. Vier MOs, die Zn–H-Bindungen beschreiben, liegen energetisch ähnlich zum *s*-artigen 69 a_1 , es folgen je ein weiterer Satz *d*-artiger (48 b_2 bis 66 a_1) und *p*-artiger (47 b_2 bis 47 b_1) MOs. Das energetisch tiefste Valenz-MO ist das totalsymmetrische 45 a_1 .

AIM-Analysen geben sowohl in $[Nb(ZnH)_{13}]$ als auch in $[Ta(ZnH)_{13}]$ radiale M–Zn-Bindungspfade für alle Zn-Atome. Vier Zn-Atome bilden gar keine tangentialen Bindungspfade zu benachbarten Liganden aus (Abbildung 5.49). Die berechneten Wiberg-

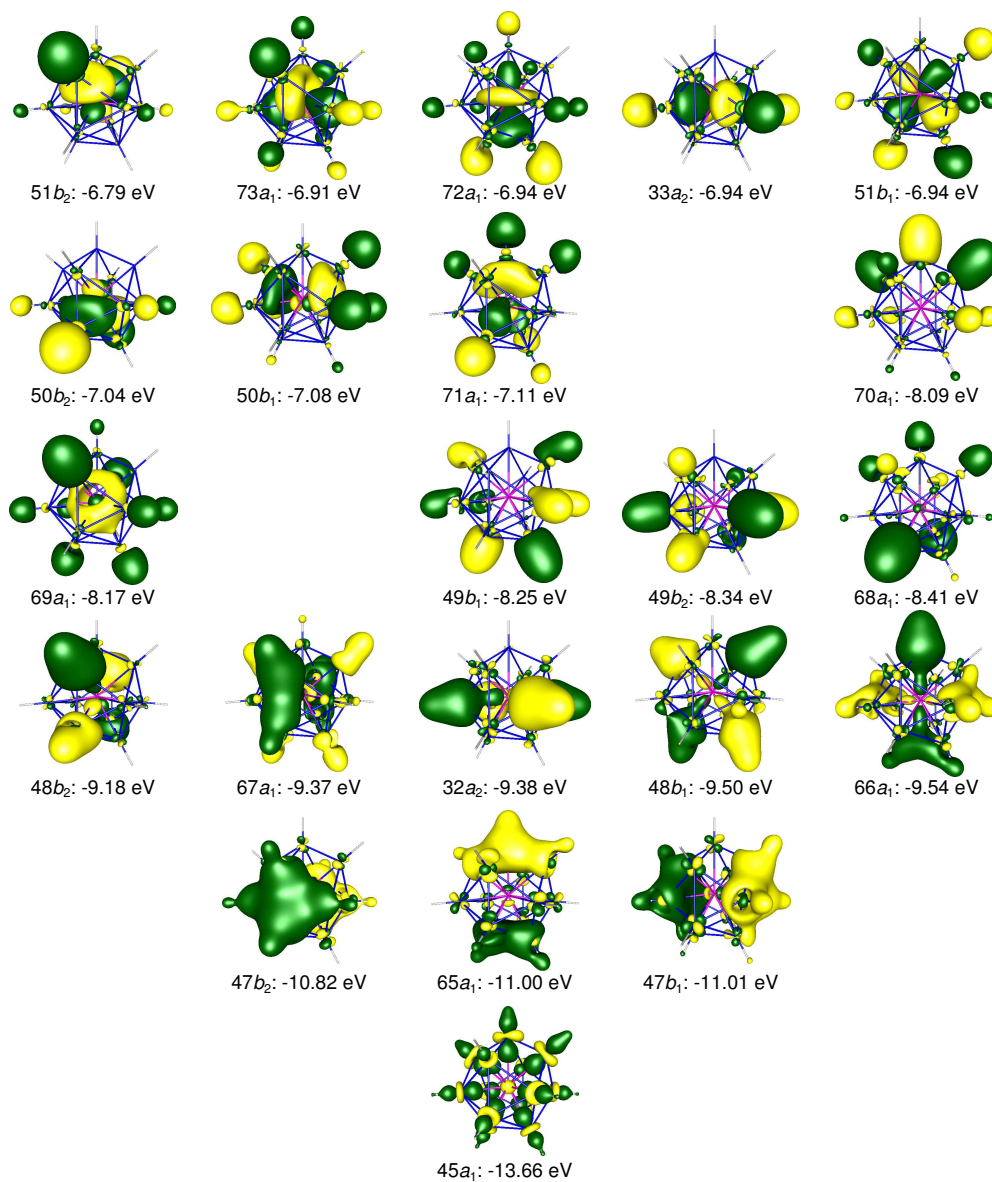


Abbildung 5.48: Ausgewählte Valenzorbitale von $[\text{Nb}(\text{ZnH})_{13}]$. Isoflächen bei ± 0.030 a.u.

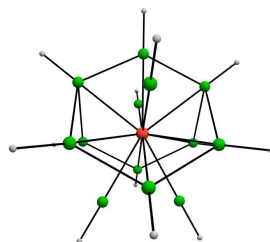


Abbildung 5.49: Repräsentation der molekularen Graphen von $[\text{Nb}(\text{ZnH})_{13}]$ und $[\text{Ta}(\text{ZnH})_{13}]$.

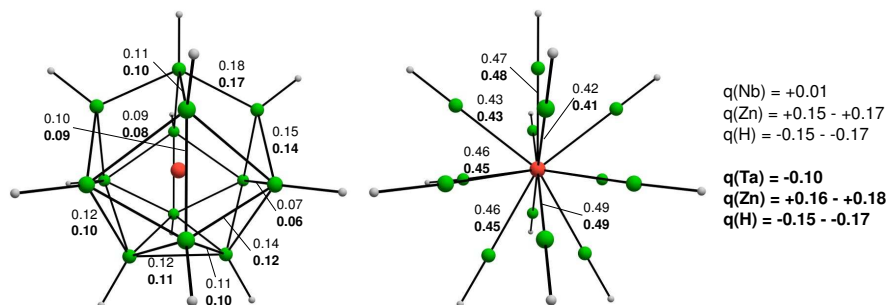


Abbildung 5.50: Wiberg-Bindungsindizes (WBI) und Hirshfeld-Partiellladungen (q) von $[\text{Nb}(\text{ZnH})_{13}]$ (normale Schrift) und $[\text{Ta}(\text{ZnH})_{13}]$ (**fette Schrift**).

Bindungsindizes (WBI) zeigen genau für jene Zn–Zn-Wechselwirkungen, bei denen Bindungspfade gefunden werden, höhere Werte (0.18 bis 0.14 für $[\text{Nb}(\text{ZnH})_{13}]$ und 0.17 bis 0.12 für $[\text{Ta}(\text{ZnH})_{13}]$), als bei jenen, die nicht über Bindungspfade verknüpft sind (0.12 bis 0.07 für $[\text{Nb}(\text{ZnH})_{13}]$ und 0.11 bis 0.06 für $[\text{Ta}(\text{ZnH})_{13}]$, Abbildung 5.50). Die WBI der radialen M–E-Wechselwirkungen haben ähnliche Werte (0.4 bis 0.5) wie in allen anderen bisher diskutierten Verbindungen.

Hirshfeld-Partiellladungen (Abbildung 5.50) ergeben, dass Ta in $[\text{Ta}(\text{ZnH})_{13}]$ ein Netto-Akzeptor ist, während Nb in $[\text{Nb}(\text{ZnH})_{13}]$ eine leicht positive Ladung hat.

Für die gefundenen Verbindungen mit der Koordinationszahl 13 ist eine Einordnung der erhaltenen Ergebnisse schwierig, da Vergleichsmöglichkeiten fehlen. Die ungerade aber hohe Zahl an Einelektronenliganden sorgt eventuell für eine labile Struktur der Ligandensphäre. Vermutlich ist daher der synthetische Zugang zu Verbindungen mit der Koordinationszahl 13 schwieriger als jener zu den $[\text{M}(\text{EH})_{14}]$. Die Verwendung sterisch anspruchsvollerer Reste R ($\text{R} = \text{Cp}^*$ und Me) könnte eine Struktur $[\text{M}(\text{ER})_n(\text{ER}')_{13-n}]$ stabilisieren. Möglicherweise werden aber für Zentralatome der Gruppe 5 leichter ikosaedrische Anionen des Typs $[\text{M}(\text{ECp}^*)_3(\text{EMe})_9]^-$, isoelektronisch zu $[\text{Mo}(\text{ZnCp}^*)_3(\text{ZnMe})_9]$, erhalten.

5.3.2 Fazit: Die Verbindungen $[M(EH)_n]$ mit den größten Koordinationszahlen

Das vorangegangene Kapitel untersuchte die Grenzen des 18-Valenzelektronenkonzepts zur Vorhersage der Stabilität der zinkreichen Verbindungen und deren Homologer. Die maximale Koordinationszahl ist vierzehn. Verbindungen wie $[Y(ZnH)_{15}]$ würden auf Grundlage des 18-Valenzelektronenkonzepts ebenfalls als stabil vorhergesagt, es kann aber gezeigt werden, dass in diesen Fällen keine analoge lokale Minimumstruktur mit linearen ZnH-Koordinationen am Zentralatom erhalten wird. Der sterische Anspruch der koordinierenden Atome ist dort zu groß.

Verbindungen mit der Koordinationszahl 13 werden nur für $[Nb(ZnH)_{13}]$ und $[Ta(ZnH)_{13}]$ gefunden. Für alle anderen Elementkombinationen $[M(EH)_{13}]$ ($M = V, Nb, Ta$; $E = Zn, Cd, Hg$) enden Geometrieoptimierungen in lokalen Minima mit zwölffacher Koordination.

Bei Verbindungen $[M(EH)_{14}]$ hingegen werden für $M = Zr$ und Hf lokale Minimumstrukturen gefunden, in denen 14 EH-Liganden linear an die Zentralatome binden. Vierzehn Liganden lassen sich gleichmäßiger über die Bindungssphäre der Zentralatome verteilen als dreizehn. Dies könnte der Grund sein, warum lokale Minima mit der Koordinationszahl 14 leichter und häufiger gefunden werden, während Verbindungen mit der Koordinationszahl 13 anscheinend strukturell instabil sind. Der Austausch der Wasserstoffatome durch größere organische Substituenten Me und Cp könnte die ME_{13} -Strukturen stabilisieren. Mögliche Zielverbindungen $[Nb(ZnCp)_4(ZnMe)_9]$ und $[Zr(ZnCp)_4(ZnMe)_{10}]$ haben lokale Minima mit Koordinationszahlen 13 bzw. 14 und linearen Koordinationen der ZnR-Liganden.

Die Molekülorbitale der Stammverbindungen ähneln jenen aller anderen bisher untersuchten Verbindungen. Es sind nicht elektronische sondern sterische Gründe die die hohen Koordinationszahlen verhindern könnten.

Bei dem Versuch der Darstellung von $[Nb(ZnR)_{13}]$, $[Ta(ZnR)_{13}]$, $[Zr(ER)_{13}]$ oder $[Hf(ER)_{13}]$ könnten alternativ auch gelandene Verbindungen erhalten werden, die isovalenzelektronisch zu $[Mo(ER)_{12}]$ sind. Solche Verbindungen sind, wie im Abschnitt 5.1.2 präsentiert wurde, ebenfalls ikosaedrisch. In den Minimumstrukturen jener Verbindungen, für die keine Koordinationszahl 13 bzw. 14 erhalten wurden, wurden häufig während der Geometrieoptimierungen ein oder zwei EH-Liganden aus der ersten Ligandensphäre entfernt, so dass am Ende eine nahezu perfekt ikosaedrische Koordination des Zentralatoms erhalten wurde.

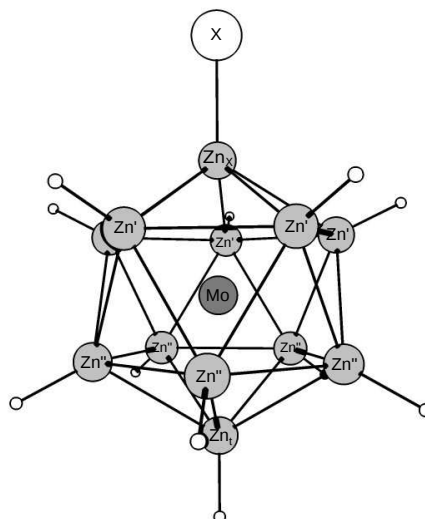


Abbildung 5.51: Definition der Positionen in $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}(\text{ZnX})]$.

5.4 Ergebnisteil 4. Studien zu heteroleptischen Verbindungen

5.4.1 Der Einfluss des Substituenten X auf die chemische Bindung in $[\text{M}(\text{ZnH})_{11}(\text{ZnX})]$ ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Me}, \text{Cp}$)

Während in den vorangegangenen Abschnitten die Analyse der chemischen Bindung und der Einfluss des Zentralatoms M in homoleptischen Modellverbindungen $[\text{M}(\text{EH})_n]$ im Mittelpunkt der Diskussion stand, wird im Folgenden der Einfluss der Liganden untersucht. Die Wechselwirkung eines einzelnen Liganden EH mit dem Metallfragment $[\text{M}(\text{EH})_{11}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{E} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$) im Lichte der EDA und der EDA-NOCV ist bereits in Abschnitt 5.1.1.2 diskutiert worden.

Die hier vorgestellten Studien schließen an diese Untersuchung an. Es wird diskutiert, inwieweit der Austausch des Wasserstoffatoms am Liganden ZnH durch ein Atom oder eine Gruppe X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Me}, \text{Cp}$) die Bindung dieses Liganden zum Metallfragment beeinflusst. Um Unterschiede zwischen den einzelnen Liganden zu untersuchen, ist es hilfreich, deren Wechselwirkung mit möglichst gleichen Fragmenten zu analysieren. Wegen der synthetischen Relevanz wurde hierfür das $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}]$ -Fragment verwendet.

5.4.1.1 Geometrien und Energien

Mit BP86/TZVPP berechnete Geometrien zeigen einen deutlichen Einfluss des Substituenten X auf den Mo–Zn_X-Kernabstand (Tabelle 5.55). Halogene F und Cl führen zu einer deutlichen Verkleinerung um 0.08 bzw. 0.07 Å gegenüber der wasserstoffs-

Tabelle 5.55: Geometrien der Minimumstrukturen von $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}(\text{ZnX})]$ mit BP86/TZVPP. Abstände in Å. Siehe Abbildung 5.51 zur Definition der Atompositionen.

	PG	Mo-Zn _X	Mo-Zn'	Mo-Zn''	Mo-Zn _t	Zn _X -Zn'	Zn-Zn ^[a]	Zn-Y ^[b,c]	ΔE_o
$[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$	I_h	2.684	2.684	2.684	2.684	2.822	2.822	1.552	-89.9
$[\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}(\text{ZnF})]$	C_{5v}	2.604	2.694	2.686	2.688	2.812	2.815-2.849	1.782	-89.8
$[\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}(\text{ZnCl})]$	C_{5v}	2.613	2.694	2.686	2.685	2.811	2.816-2.845	2.130	-90.8
$[\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}(\text{ZnMe})]$	C_s	2.715	2.681	2.682	2.682	2.827	2.813-2.824	1.962	-90.7
$[\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}(\text{ZnCp})]$	C_5	2.680	2.683	2.672	2.664	2.800	2.808-2.824	1.953	-98.8

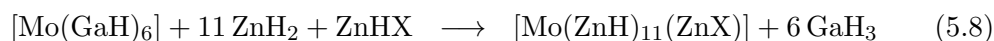
[a] Wertebereich aller Zn-Zn-Abstände außer d(Zn_X-Zn').

[b] Abstand zum C-Atom für R = Me, zum geometrischen Mittelpunkt des C₅-Ringes für R = Cp und zu Zn für R = ZnX.

stituierten Verbindung. Der Austausch eines Wasserstoffatoms mit Cp führt zu einer geringen Verkleinerung des entsprechenden Mo–Zn_{Cp}-Abstands. Der sterische Anspruch des Cp-Rests verhindert eventuell eine stärkere Kontraktion dieser Bindung. Der Ligand ZnMe hat eine längere Bindung zum Mo im Vergleich zu ZnH.

Der Einfluss eines Substituenten X auf die Mo–Zn-Bindungslängen der elf ZnH-Liganden ist sehr gering. Eine Verkürzung des Mo–ZnX-Abstands führt zu einer geringen Verlängerung der Mo–Zn'-Bindung der nächsten Nachbarn des ZnX-Liganden (siehe Abbildung 5.51 zur Definition der Positionsbezeichnungen). Dieser wird durch eine abstoßende Zn_R–Zn'-Wechselwirkung erzeugt. Der entsprechende Abstand nimmt durch die Verringerung des Mo–ZnR-Abstands ebenfalls ab. Die Vergrößerung des Mo–Zn'-Abstands wirkt dem entgegen.

Die Stabilitäten der Verbindungen wurden mit der Berechnung der Energiebilanz der Reaktionen (5.8) berechnet.



Mit BP86/TZVPP berechnete Reaktionsenergien unterscheiden sich nicht stark für die verschiedenen $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}(\text{ZnX})]$ (Tabelle 5.55). Auffällig ist die etwas stärker exoenergetische Reaktion zu $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}(\text{ZnCp})]$.

5.4.1.2 Bindungsanalysen

Die Substitution eines Wasserstoffatoms führt zu keiner großen Änderung der MOs der Verbindungen $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}(\text{ZnX})]$ im Vergleich zum ikosaedrischen $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$. Zum Beispiel sind die höchsten neun besetzten MOs in $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}(\text{ZnF})]$ einem *p*-artigen ($40e_1$ und $43a_1$) und einem *d*-artigen Satz ($39e_1$, $33e_2$ und $42a_1$) sowie einem *s*-artigen MO ($41a_1$) zuzuordnen (Abbildung 5.52), entsprechend dem *p*-artigen $12t_{1u}$ -, dem *d*-artigen $12h_g$ - und dem *s*-artigen $9a_g$ -MO in $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$. Eine Mischung von *p*- und d_{z^2} -AOs liegt in den MOs $43a_1$ und $42a_1$ vor. Freie π -artige Elektronenpaare des Fluoratoms werden in etwas tiefer liegenden MOs ($38e_1$) repräsentiert. Das dritte freie Elektronenpaar (σ) ist als einzelnes MO nicht erkennbar. Es hat Beiträge zu verschiedenen MOs, die Zn-F-Bindungen beschreiben ($42a_1$, $40a_1$, $39a_1$).

Topologische Analysen der Elektronendichte liefern in keinem Fall tangentialen Zn–Zn-Bindungspfade.

Es wurden EDA und EDA-NOCV der Wechselwirkung $\text{Mo}(\text{ZnH})_{11} + \text{ZnX}$ durchgeführt. Diese Untersuchungen sind analog jenen in Tabelle 5.8 vorgestellten. Die NOCV-Deformationsdichten haben eine Form ähnlich jener von $\text{Mo}(\text{ZnH})_{11} + \text{ZnH}$,

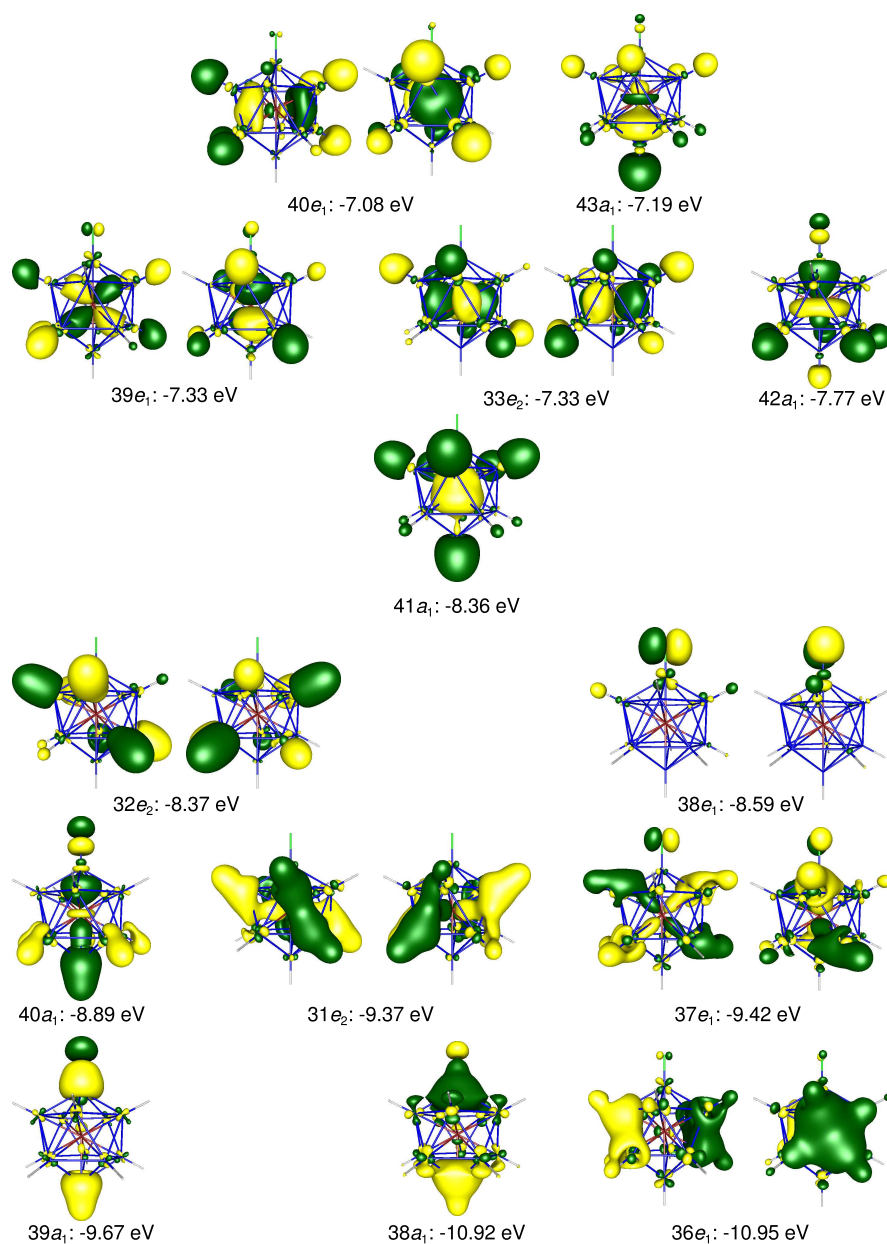


Abbildung 5.52: Höchste besetzte Molekülorbitale von $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}(\text{ZnF})]$. Isoflächen bei 0.033 a.u.

dargestellt in Abbildung 5.4 in Kapitel 5.1.1.2. Aus der Sicht der EDA ändert sich die Mo–Zn-Bindung durch den Austausch eines H-Atoms mit einer Methylgruppe kaum. ΔE_{int} , ΔE_{Pauli} , ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} sind nahezu identisch (Tabelle 5.56).

Die Einführung der Halogenatome F und Cl führt zu etwas stabileren Mo–ZnX-Bindungen und etwas höheren Dissoziationsenergien. Durch die elektronenziehenden Eigenschaften der Halogenatome wird die Pauli-Repulsion im Vergleich zum ZnH-Liganden deutlich reduziert. Gleiches gilt für ΔE_{elstat} . Im Fall des ZnF-Liganden ist der Rückgang des ΔE_{elstat} -Terms im Vergleich zu ZnH etwas geringer als der Rückgang von ΔE_{Pauli} . Da ΔE_{orb} in beiden Fällen etwa gleich ist (–98.0 kcal/mol für $\text{Mo}(\text{ZnH})_{11} + \text{ZnH}$ und –97.5 kcal/mol für $\text{Mo}(\text{ZnH})_{11} + \text{ZnF}$), verursacht dieser geringere Rückgang von ΔE_{elstat} den Anstieg von ΔE_{int} .

Die σ -Anteile der Orbitalwechselwirkung sind beim ZnF-Liganden schwächer als beim ZnH-Liganden. Dieser Unterschied wird allerdings durch einen Anstieg der π -Beiträge kompensiert. Aufgrund der elektronenziehenden Wirkung des F-Atoms ist der ZnF-Ligand ein besserer Elektronenakzeptor als ZnH. Damit wird die π -Rückdonierung in die leeren p -AOs des Zn erhöht. Die elektronenziehende Wirkung des F-Atoms ist auch für den Rückgang der σ -Anteile der Bindung verantwortlich, wie ein Blick auf die Dekomposition der σ -Beiträge in ihre Spinanteile (aus der EDA-NOCV) zeigt: Die Rückdonierung des ungepaarten α -Elektrons vom $\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}$ -Fragment in das einfach besetzte σ -Orbital am ZnF ergibt 2.0 kcal/mol mehr Energiegewinn als die entsprechende Wechselwirkung mit dem ZnH-Liganden. Allerdings ist die Donierung des β -Elektrons vom ZnF-Liganden zum Metallfragment deutlich kleiner (–42.8 kcal/mol) als die entsprechende Donierung vom ZnH-Liganden (–51.2 kcal/mol). Das ungepaarte Elektron des ZnF-Liganden wird durch den elektronenziehenden Substituenten Fluor stabilisiert und die Ausbildung einer Elektronenpaarbindung mit diesem Elektron wird weniger bevorzugt. Die Stabilisierung des ungepaarten Elektrons am ZnF-Liganden durch das Fluoratom zeigt sich in der niedrigeren Orbitalenergie ε des einfach besetzten Fragmentorbitals (Tabelle 5.56).

Beim Vergleich des ZnH mit dem ZnCl-Liganden zeigt sich, dass nun der ΔE_{orb} -Anteil beim ZnCl-Liganden etwas größer ist als beim ZnH-Liganden und dass die stärkere Orbitalstabilisierung der entscheidende Faktor für die etwas stärkere Gesamtwechselwirkung des ZnCl-Liganden mit $\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}$ ist. Es ist dabei vor allem festzustellen, dass der Anteil der π -Rückdonierung um 5 kcal/mol stärker ist als in ZnH, die σ -Anteile allerdings etwas schwächer sind. Wie beim ZnF-Liganden ist der Beitrag der Rückdonierung des ungepaarten α -Elektrons vom $\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}$ -Fragment zum ZnCl-Liganden mit einer höheren Orbitalstabilisierung verbunden als beim ZnH-Liganden, während die Donie-

Tabelle 5.56: Ergebnisse der EDA und EDA-NOCV der Wechselwirkung $\text{Mo}(\text{ZnH})_{11} + \text{ZnX}$. Beide Fragmente im Doublett-Grundzustand. Das ungepaarte Elektron am $\text{M}(\text{EH})_{11}$ -Fragment hat α -Spin. Energien in kcal/mol. NOCV-Eigenwerte in a.u. Berechnet mit BP86/TZ2P+. Angegeben ist außerdem die Energie ε des einfach besetzten Fragmentorbitals (SOFO) von ZnX in eV.

	ZnH	ZnF	Mo(ZnH) ₁₁ + ZnCl		ZnMe	ZnCp
ΔE_{int}	−68.3	−71.2	−70.1		−68.0	−76.8
ΔE_{Pauli}	192.0	172.0	179.5		195.9	199.3
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[\text{a}]}$	−162.0 (62.3%)	−145.6 (59.9%)	−148.1 (59.3%)		−166.5 (63.1%)	−175.8 (63.7%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[\text{a}]}$	−98.0 (37.7%)	−97.5 (40.1%)	−101.5 (40.7%)		−97.4 (36.9%)	−100.4 (36.4%)
$\Delta E(\sigma)^{[\text{b,c}]}$	−76.8 (78.3%)	−72.2 (74.0%)	−74.1 (73.0%)		−77.8 (79.8%)	−71.6 (71.3%)
$\Delta E(\pi)^{[\text{b,c}]}$	−18.4 (18.7%)	−21.4 (21.9%)	−23.4 (23.0%)		−19.6 (20.2%)	−25.3 (25.2%)
$\Delta E_{\alpha}(\sigma)^{[\text{d,e}]}$	−21.0 (0.345)	−23.0 (0.351)	−24.8 (0.359)		−19.4 (0.335)	−21.7 (0.349)
$\Delta E_{\beta}(\sigma)^{[\text{d,e}]}$	−51.2 (0.591)	−42.8 (0.535)	−44.1 (0.550)		−53.9 (0.607)	−46.0 (0.554)
$\Delta E (= -D_{\text{e}})$	−63.6	−65.8	−64.8		−63.6	−73.3
ΔE_{prep}	4.7	5.4	5.3		4.4	3.5
$\varepsilon(\text{SOFO})$	−4.01	−5.55	−5.29		−3.71	−4.48

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

[c] $\Delta E(\sigma) = \Delta E(a_1)$ in den C_{5v} - und $\Delta E(\sigma) = \Delta E(a') - \Delta E(a'')$ in den C_s -symmetrischen Fällen.

[d] $\Delta E(\pi) = \Delta E(e_1)$ in den C_{5v} - und $\Delta E(\pi) = 2 \cdot \Delta E(a'')$ in den C_s -symmetrischen Fällen.

[e] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

Tabelle 5.57: Hirshfeld-Partialladungen der Verbindungen $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}(\text{ZnX})]$ ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Me}, \text{Cp}$). Berechnet mit BP86/TZ2P+ und bezogen auf sphärische Atome.^[a] Ladungen in e . Siehe Abbildung 5.51 zur Definition der Atompositionen.

	q(Mo)	q(Zn _X)	q(X)	q(ZnX)	q(Zn) ^[b]	q(H) ^[b]
$[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$	−0.23	0.16	−0.14	0.02	0.16	−0.14
$[\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}(\text{ZnF})]$	−0.21	0.22	−0.33	−0.11	0.16	−0.13
$[\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}(\text{ZnCl})]$	−0.21	0.17	−0.23	−0.06	0.16	−0.14
$[\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}(\text{ZnMe})]$	−0.23	0.22	−0.15	0.07	0.16	−0.14
$[\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}(\text{ZnCp})]$	−0.24	0.19	−0.03	0.16	0.15	−0.15

[a] Im Falle mehratomiger Substituenten X ist die Summe der Ladungen aller Atome von X angegeben.

[b] Durchschnittlicher Wert aller Zinkatome bzw. aller Wasserstoffatome in ZnH-Liganden.

rung des ungepaarten β -Elektrons vom ZnCl-Liganden zum $\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}$ -Fragment einen geringeren Energiegewinn liefert. Dies lässt sich analog zur Situation des ZnF-Liganden mit dem Einfluss des elektronenziehenden Cl-Atoms erklären. Der Eigenwert ε des einfach besetzten Fragmentorbitals am ZnCl ist mit -5.29 eV stärker negativ als im ZnH.

Eine Erklärung der Unterschiede zwischen der Bindung zum ZnF und jener zum ZnCl-Liganden ist aus den vorliegenden Daten schwierig, da die Unterschiede in allen Parametern recht gering sind.

Gleiches gilt für eine Diskussion des ZnMe-Liganden im Vergleich mit ZnH. Die deutlich höhere Wechselwirkungsenergie des ZnCp-Liganden im Vergleich zu allen anderen untersuchten ZnX korreliert mit dem deutlichen Anstieg des ΔE_{elstat} -Terms. Die Hirshfeld-Partialladung des ZnCp-Liganden die höchste von allen untersuchten ZnX (Tabelle 5.57) ist. Da die Mo-Atome in allen Verbindungen negativ geladen sind, kann somit die hohe elektrostatische Stabilisierung der Wechselwirkung $\text{Mo}(\text{ZnH})_{11} + \text{ZnCp}$ erklärt werden. Einen Grund für die positive Ladung des ZnCp-Liganden zu liefern ist allerdings schwierig.

5.4.2 Zn/Cd-gemischte Verbindungen

Durch die Umsetzung von $[\text{Pd}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnMe})_4]$ mit CdMe_2 konnte die Verbindung $[\text{Pd}(\text{CdMe})_4(\text{ZnCp}^*)_4]$ dargestellt werden, die sowohl Zn- als auch Cd-Liganden enthält. Analog liefert die Umsetzung von $[\text{Mo}(\text{GaMe})_4(\text{ZnCp}^*)_4]$ mit CdMe_2 die Verbindung $[\text{Mo}(\text{CdMe})_9(\text{ZnCp}^*)_3]$ (siehe Schema 1.1 in Abschnitt 1.1) [56]. Mit $[\text{Pt}(\text{CdCp}^*)_4(\text{CdMe})_4]$ existiert eine vollständig Cadmium-substituierte achtfach koordinierte Verbindung. Deren Palladium- oder Nickel-Homologe wurde von unseren experimentellen Kooperationspartnern der Arbeitsgruppe von Prof. R. A. Fischer nicht erhalten. Ebenso wenig ist es bisher gelungen, in einer Verbindung mit der Koordinationszahl 12 alle Zinkatome durch Cd zu ersetzen [56]. In diesem Abschnitt sollen die Änderungen der Bindungssituation in den beiden Zn/Cd-gemischten Verbindungen $[\text{Mo}(\text{CdMe})_9(\text{ZnCp}^*)_3]$ und $[\text{Pd}(\text{CdMe})_4(\text{ZnCp}^*)_4]$ untersucht werden. Es wird dabei ihre Stellung zwischen den isovalenzelektronischen vollständig substituierten Zink- und den hypothetischen reinen Cadmiumverbindungen diskutiert.

5.4.2.1 Geometrien und Energien

Auf RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau wurden die Geometrien der experimentell erhaltenen Verbindungen berechnet, wobei die Cp^* -Reste durch Cp ersetzt wurden (siehe Abbildung 5.53). Außerdem wurden Modellsysteme berechnet, in denen alle organischen Reste durch Wasserstoffatome ersetzt wurden (Abb. 5.53). Einen Vergleich der berechneten Kernabstände mit den experimentell erhaltenen gibt Tabelle 5.58. Während die homoleptischen Stammverbindungen $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$ und $[\text{M}(\text{EH})_8]$ ikosaedrische (I_h) bzw. quadratisch antiprismatische (D_{2d}) Symmetrie besitzen ist, haben die in diesem Abschnitt vorgestellten Moleküle Minimumstrukturen in den Punktgruppen C_{3v} ($[\text{Mo}(\text{CdH})_9(\text{ZnH})_3]$) und C_{2v} ($[\text{Pd}(\text{CdH})_4(\text{ZnH})_4]$).

Die experimentellen M–Zn-Bindungslängen der hier besprochenen Verbindung $[\text{Pd}(\text{CdMe})_4(\text{ZnCp}^*)_4]$ sind jenen in der reinen Zinkverbindung $[\text{Pd}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnMe})_4]$ sehr ähnlich ($d[\text{Pd}–\text{Zn}_{\text{Cp}^*}] = 2.452 \text{ \AA}$ in $[\text{Pd}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnMe})_4]$ [54] und $2.453\text{--}2.457 \text{ \AA}$ in $[\text{Pd}(\text{CdMe})_4(\text{ZnCp}^*)_4]$ [56], Tabelle 5.58). In $[\text{Mo}(\text{CdMe})_9(\text{ZnCp}^*)_3]$ sind die Mo–Zn-Bindungen etwas länger als in $[\text{Mo}(\text{ZnCp}^*)_3(\text{ZnMe})_9]$ ($d[\text{Mo}–\text{Zn}_{\text{Cp}^*}] = 2.672\text{--}2.677 \text{ \AA}$ in $[\text{Mo}(\text{ZnCp}^*)_3(\text{ZnMe})_9]$ [53] und $2.704\text{--}2.726 \text{ \AA}$ in $[\text{Mo}(\text{CdMe})_9(\text{ZnCp}^*)_3]$ [56], Tabelle 5.58).

Einander sehr ähnliche M–Zn_{Cp}-Abstände werden auch in den berechneten Geometrien von $[\text{Pd}(\text{CdMe})_4(\text{ZnCp})_4]$ (Tab. 5.58) und $[\text{Pd}(\text{ZnCp})_4(\text{ZnMe})_4]$ (Tab. 1.5) erhalten. Die leichte Verlängerung der Mo–Zn-Bindungslängen wird ebenfalls durch die Rechnungen von $[\text{Mo}(\text{CdMe})_9(\text{ZnCp})_3]$ und $[\text{Mo}(\text{ZnCp})_3(\text{ZnMe})_9]$ reproduziert. Als mögliche

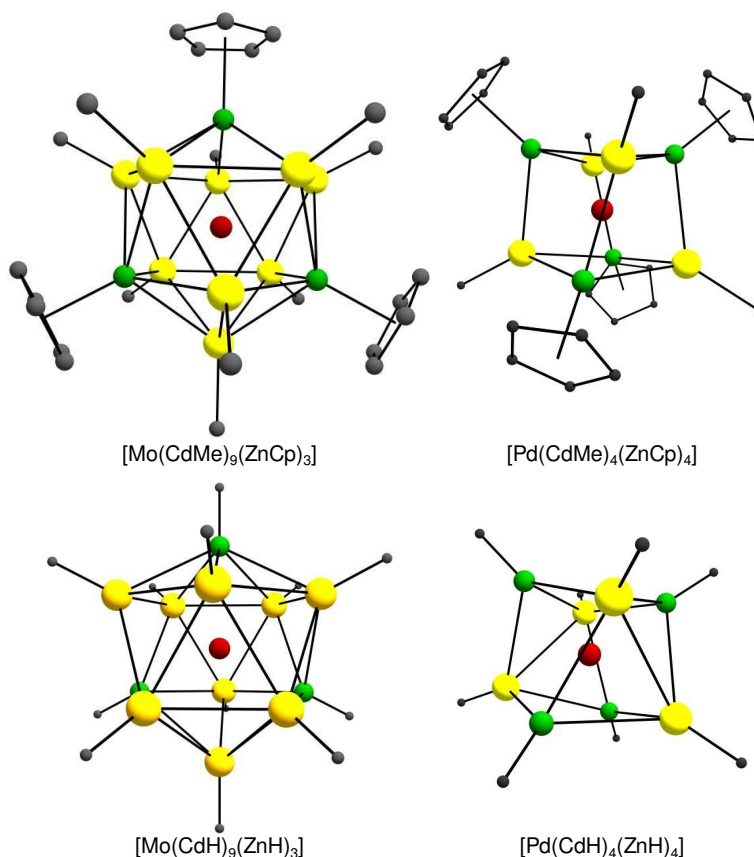


Abbildung 5.53: Abbildungen der Minimumstrukturen von $[\text{Mo}(\text{CdR})_9(\text{ZnR}')_3]$ und $[\text{Pd}(\text{CdR})_4(\text{ZnR}')_4]$ ($\text{R} = \text{Cp}, \text{H}$; $\text{R}' = \text{Me}, \text{H}$). Mo und Pd rot, Cd gelb, Zn grün, C und H dunkelgrau. Zur besseren Übersichtlichkeit wurden die Wasserstoffatome von Cp und Me nicht dargestellt.

Ursache für die Verlängerung der Bindung wird der erhöhte sterische Anspruch durch die Cd-Liganden diskutiert [56].

Neben den M–Zn- sind auch die M–Cd-Bindungslängen in den hier diskutierten Stammverbindungen $[\text{Pd}(\text{CdH})_4(\text{ZnH})_4]$ und $[\text{Mo}(\text{CdH})_9(\text{ZnH})_3]$ ähnlich jenen in den homoleptischen Stammverbindungen ($d[\text{Pd}–\text{Cd}] = 2.696 \text{ \AA}$ in $[\text{Pd}(\text{CdH})_4(\text{ZnH})_4]$ und 2.679 \AA in $[\text{Pd}(\text{CdH})_8]$; $d[\text{Mo}–\text{Cd}] = 2.929\text{--}2.945 \text{ \AA}$ in $[\text{Mo}(\text{CdH})_9(\text{ZnH})_3]$ und 2.931 \AA in $[\text{Mo}(\text{CdH})_{12}]$, Tabelle 5.1).

Zur Abschätzung der Stabilität dieser Verbindungen wurden die Energiebilanzen der Reaktionen (5.9) und (5.10) mit BP86/TZVPP berechnet.

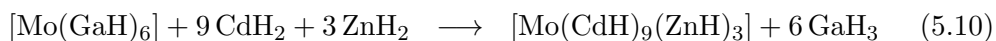
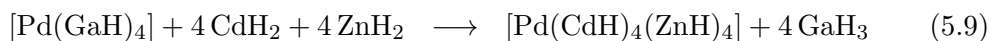


Tabelle 5.58: Geometriedaten der gemischten Zn/Cd-Verbindungen aus Kristallstrukturanalysen im Vergleich zu den berechneten Strukturen. Abstände in Å. Reaktionsenergien ΔE_o nach Gleichung (5.9) und (5.10) in kcal/mol.

	Methode	d(M-Cd)	d(M-Zn)	d(Cd-Cd)	d(Cd-Zn)	d(Zn-Zn)	ΔE_o
[Pd(CdMe) ₄ (ZnCp*) ₄]	Kristallstruktur	2.601–	2.453–	3.465–	2.933–	3.703–	
		2.605	2.457	4.619	3.042	3.786	
[Pd(CdMe) ₄ (ZnCp) ₄]	BP86/ TZVPP	2.651	2.504– 2.505	3.717– 4.610	2.999– 3.047	3.880– 3.882	
[Pd(CdH) ₄ (ZnH) ₄]	BP86/ TZVPP	2.696	2.468	3.398– 4.827	2.978– 3.152	3.677	–87.1
[Mo(CdMe) ₉ (ZnCp*) ₃]	Kristallstruktur	2.858–	2.704–	3.002–	2.903–	4.608–	
		2.886	2.726	3.057	2.963	4.634	
[Mo(CdMe) ₉ (ZnCp) ₃]	BP86/ TZVPP	2.916– 2.923	2.690	3.064– 3.089	2.948– 2.957	4.574– 4.577	
[Mo(CdH) ₉ (ZnH) ₃]	BP86/ TZVPP	2.929– 2.945	2.651	3.079– 3.118	2.929– 2.949	4.507	–70.4

Die berechneten Reaktionsenergien (Tab. 5.58) liegen zwischen jenen der Modellreaktionen zur Darstellung der jeweiligen homoleptischen Zn- und Cd-Verbindungen ($\Delta E_o = -89.9$ kcal/mol für [Mo(ZnH)₁₂] und -62.0 kcal/mol für [Mo(CdH)₁₂], siehe Tab. 5.2, und -70.4 für [Mo(CdH)₉(ZnH)₃]; -88.3 für [Pd(ZnH)₈] und -86.8 kcal/mol für [Pd(CdH)₈], Tab. 5.13, und -87.1 kcal/mol für [Pd(CdH)₄(ZnH)₄].

Die berechneten Reaktionsenergien deuten an, dass der sukzessive Austausch einzelner Zn- durch Cd-Liganden zu einer nahezu linearen Änderung der Reaktionsenergie der Verbindungen von [M(ZnH)_n] nach [M(CdH)_n] führt. Eine reine Cadmiumverbindung mit der Koordinationszahl zwölf hat anscheinend eine zu hohe Energie um nach der derzeitigen Syntheseroute dargestellt werden zu können. Es sei dabei festzustellen, dass in den berechneten Modellreaktionen durch die Verwendung rein wasserstoffs substituierter Reaktanden und Produkte nur eine relative Abschätzung der Stabilitäten der einzelnen Verbindungen untereinander möglich ist. Eine berechnete exoenergetische Reaktion der Darstellung dieser Modellverbindungen in der Gasphase bedeutet nicht, dass auch die analoge Darstellung der experimentellen Verbindung möglich ist. Die Reaktionsenergien können lediglich einen Hinweis auf die relativen Stabilitäten der untersuchten Verbindungen untereinander geben.

Im Fall der Palladiumverbindungen lässt sich auf Grundlage der Modellreaktionen allerdings keine Begründung finden, warum keine PdCd₈-Verbindung dargestellt werden kann. Hier müssten die Effekte der Substituenten Cp* und Me mit berücksichtigt werden. Auffallend ist, dass in den synthetisierten Zn/Cd-gemischten Verbindungen

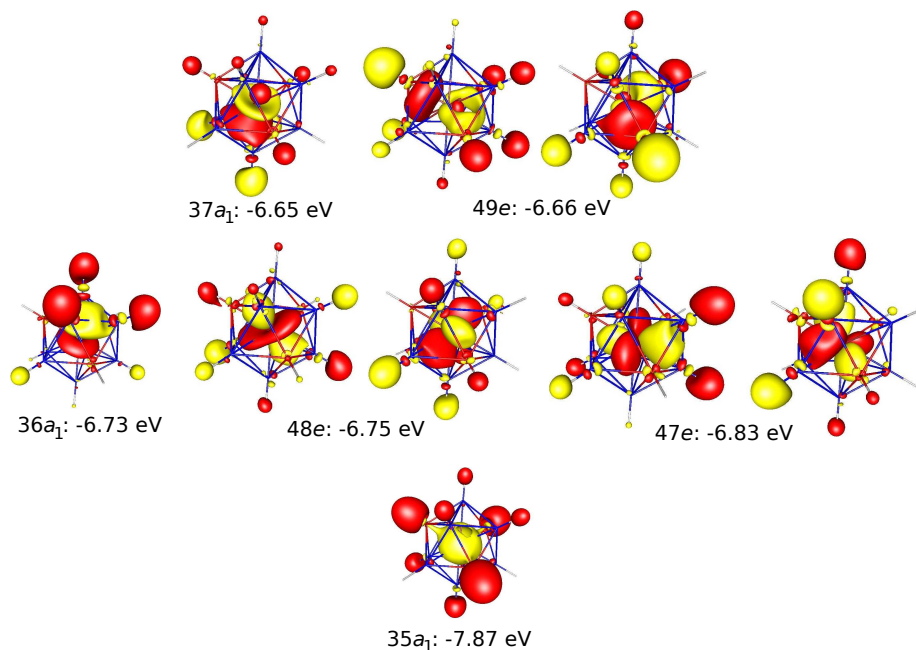


Abbildung 5.54: Höchste besetzte Molekülorbitale von $[\text{Mo}(\text{CdH})_9(\text{ZnH})_3]$

die Cp^* -Reste immer zu den Zn-Atomen gebunden sind. Es scheint hier eine besondere Affinität, auch im Vergleich zu den methylosubstituierten, der Zn- Cp^* -Wechselwirkung zu geben. Ein Vergleich der Zn- Cp^* -, Cd- Cp^* , Zn-Me- und Cd-Me-Wechselwirkungen könnte ein genaueres Verständnis für die Präferenz der Cp^* -Liganden auf die Zn-Positionen geben.

5.4.2.2 Bindungsanalysen

Die Molekülorbitale der Stammverbindungen $[\text{Mo}(\text{CdH})_9(\text{ZnH})_3]$ und $[\text{Pd}(\text{CdH})_4(\text{ZnH})_4]$ sind jenen der homoleptischen $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ und $[\text{Pd}(\text{ZnH})_8]$ sehr ähnlich. Durch die geringere Symmetrie der Zn/Cd-gemischten Verbindungen sind prinzipiell Mischungen zwischen s -, p - und d -artigen MOs möglich und werden auch beobachtet. Dennoch lassen sich die neun höchsten besetzten Orbitale beider Verbindungen einem p -, d -, und s -artigen MO-Satz zuordnen (Abbildung 5.54 für $[\text{Mo}(\text{CdH})_9(\text{ZnH})_3]$ und Abbildung 5.55 für $[\text{Pd}(\text{CdH})_4(\text{ZnH})_4]$, vgl. mit $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$, Abbildung 1.5 und $[\text{Pd}(\text{ZnH})_8]$, Abbildung 1.10).

Wie bei $[\text{Mo}(\text{EH})_{12}]$ und $[\text{Pd}(\text{EH})_8]$ ($\text{E} = \text{Zn}, \text{Cd}$) werden auch bei den Zn/Cd-gemischten Verbindungen in der AIM-Analyse nur radiale M-E- aber keine tangentialen E-E-Bindungspfade gefunden (Abbildung 5.56).

Energiedekompositionsanalysen der Wechselwirkungen $\text{Mo} + (\text{CdH})_9(\text{ZnH})_3$ und Pd

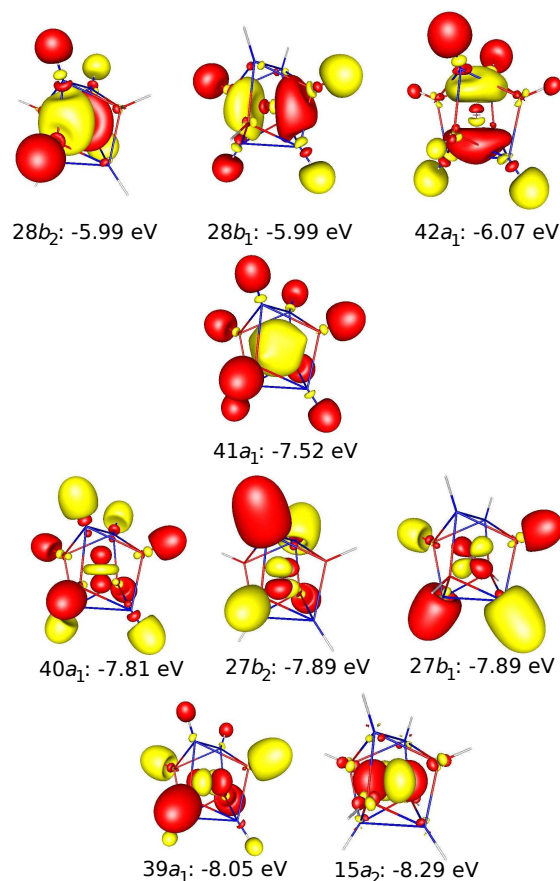


Abbildung 5.55: Höchste besetzte Molekülorbitale von $[\text{Pd}(\text{CdH})_4(\text{ZnH})_4]$

+ $(\text{CdH})_4(\text{ZnH})_4$ in den selben elektronischen Zuständen der Fragmente wie in den homoleptischen Stammverbindungen $[\text{Mo}(\text{EH})_{12}]$ (Abschnitt 5.1.1.2) und $[\text{Pd}(\text{EH})_8]$ (Abschnitt 5.1.3.2) wurden durchgeführt. EDA der heteroleptischen Verbindungen geben wegen deren geringerer Symmetrie weniger Informationen über die Dekomposition der Orbitalbeiträge in *s*-, *p*- oder *d*-artigen Anteile. So wird zum Beispiel im C_{3v} -symmetrischen $[\text{Mo}(\text{CdH})_9(\text{ZnH})_3]$ nicht zwischen der Donierung in das leere p_z -AO am Molybdän, der Elektronenpaarbindung mit dem einfach besetzten *s*-AO und der Elektronenpaarbindung mit dem einfach besetzten d_{z^2} -AO unterschieden. Mit der EDA-NOCV ist diese Unterscheidung allerdings für $[\text{Mo}(\text{CdH})_9(\text{ZnH})_3]$ möglich, da die Form der NOCV-Deformationsdichten jener der homoleptischen Verbindungen sehr ähnlich ist (siehe Abbildung 5.57 für $[\text{Mo}(\text{CdH})_9(\text{ZnH})_3]$ im Vergleich mit 5.1 für $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$). Die *s*-, *d*- und *p*-artigen Beiträge sind klar zu unterscheiden, analog der in Abschnitt 5.1.1.2 beschriebenen Vorgehensweise. In Tabelle 5.59 sind die Ergebnisse der EDA-NOCV von $[\text{Mo}(\text{CdH})_9(\text{ZnH})_3]$ jenen der homoleptischen Stammverbindungen $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ und

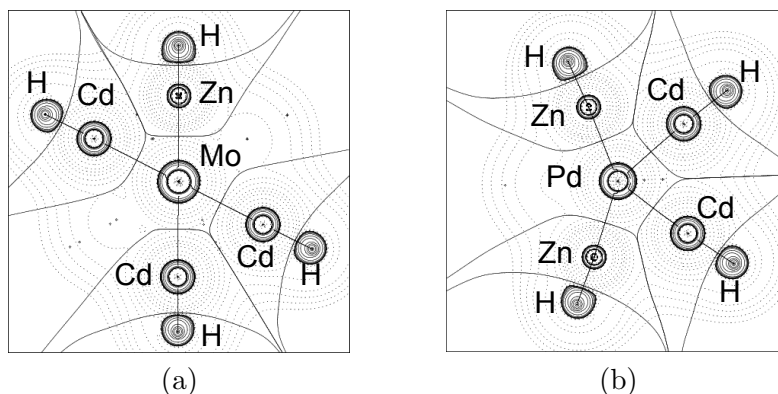


Abbildung 5.56: Konturliniendiagramme der Laplace-Verteilungen $\nabla^2\rho$ von (a) $[\text{Mo}(\text{CdH})_9(\text{ZnH})_3]$ und (b) $[\text{Pd}(\text{CdH})_4(\text{ZnH})_4]$, Dargestellt ist die Laplace-Verteilung der Elektronendichte $\nabla^2\rho$. Durchgezogene Linien zeigen Bereiche mit $\nabla^2\rho < 0$, gestrichelte Linien mit $\nabla^2\rho > 0$. Durchgezogene Linien, die Atomkerne miteinander verbinden, stellen Bindungspfade dar, senkrecht dazu sind die Schnittstrecken der Nullflussflächen mit der betrachtete Ebene. Bindungskritische Punkte sind die Schnittpunkte der Bindungspfade mit den Nullflussflächen

$[\text{Mo}(\text{CdH})_{12}]$ gegenübergestellt.

Die Wechselwirkung $\text{Mo} + (\text{CdH})_9(\text{ZnH})_3$ liegt zwischen jener von $\text{Mo} + (\text{ZnH})_{12}$ und von $\text{Mo} + (\text{CdH})_{12}$. ΔE_{int} in $[\text{Mo}(\text{CdH})_9(\text{ZnH})_3]$ liegt ebenso zwischen den beiden Werten der homoleptischen Verbindungen wie ΔE_{Pauli} , ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} . Abgesehen von den ohnehin sehr kleinen Beiträgen der Donierung aus den $(\text{EH})_{12}$ -Fragmenten in die leeren p -AOs des Mo-Atoms [$\rho_{\text{def}}(7\alpha)$ bis $\rho_{\text{def}}(9\alpha)$ und $\rho_{\text{def}}(7\beta)$ bis $\rho_{\text{def}}(9\beta)$] gilt dies auch für die Beiträge einzelner Deformationsdichten zu den Orbitalbeiträgen.

Die Werte verhalten sich näherungsweise additiv: In $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ liegen zwölf Mo–Zn-Wechselwirkungen vor, in $[\text{Mo}(\text{CdH})_{12}]$ zwölf Mo–Cd-Bindungen. $[\text{Mo}(\text{CdH})_9(\text{ZnH})_3]$ besteht aus drei Mo–Zn- und neun Mo–Cd-Bindungen. Wird die Gesamtwechselwirkung ΔE_{int} von $[\text{Mo}(\text{CdH})_9(\text{ZnH})_3]$ als Summe von $3/12 \Delta E_{\text{int}}$ der homoleptischen Zinkverbindung und $9/12 \Delta E_{\text{int}}$ der homoleptischen Cadmiumverbindung, so ergibt dies

$$\frac{3}{12} \cdot (-349.0) \text{ kcal/mol} + \frac{9}{12} \cdot (-307.9) \text{ kcal/mol} = -318.2 \text{ kcal/mol}$$

in sehr guter Übereinstimmung mit dem berechneten Wert von -320.8 kcal/mol (siehe Tabelle 5.59). Gleiches gilt für ΔE_{Pauli} , ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} , für die analog 534.2 kcal/mol , -504.4 kcal/mol und -348.7 kcal/mol berechnet werden, jeweils in guter Übereinstimmung mit den aus der EDA-NOCV erhaltenen Werten. Daraus kann geschlossen werden, dass Mo–Zn- und Mo–Cd-Wechselwirkungen in all diesen Verbin-

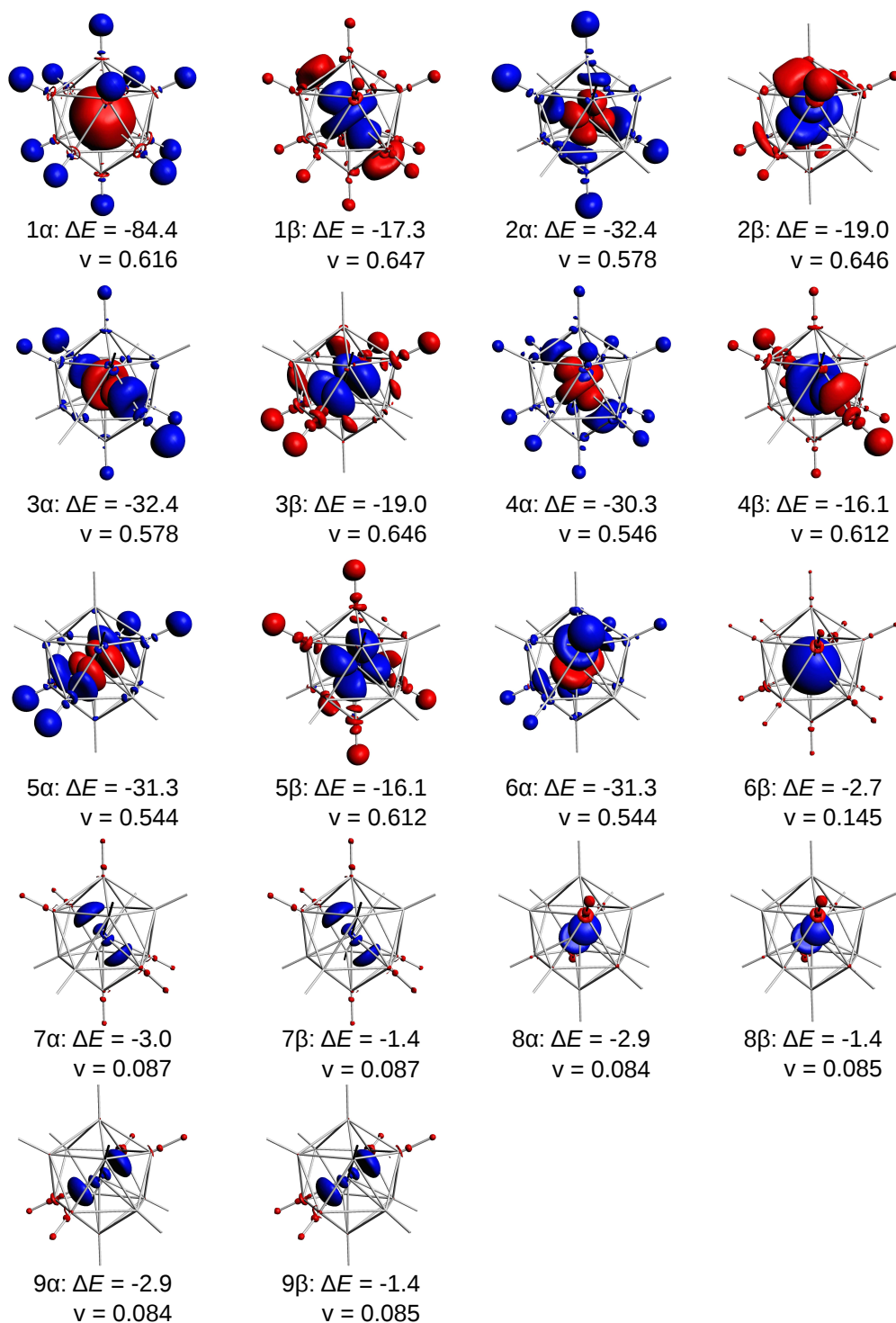


Abbildung 5.57: NOCV-Deformationsdichten von $[\text{Mo}(\text{CdH})_9(\text{ZnH})_3]$. Fragmente $\text{Mo} + (\text{CdH})_9(\text{ZnH})_3$ im Septett-Zustand. Ungepaarte Elektronen am Mo-Atom haben α -Spin. Während der Bindungsbildung wird Elektronendichte aus den roten in die blauen Raumbereiche verschoben. Energiebeiträge ΔE in kcal/mol und NOCV-Eigenwerte v in a.u.

Tabelle 5.59: Ergebnisse der EDA-NOCV von $[\text{Mo}(\text{CdH})_9(\text{ZnH})_3]$ im Vergleich $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ und $[\text{Mo}(\text{CdH})_{12}]$. Die Fragmente sind $\text{Mo}(d^{5\alpha}s^{1\alpha})$ und $(\text{EH})_{12}$ im passenden Septett-Zustand. Berechnet mit BP86/TZ2P+. Energien in kcal/mol.

	Mo + (ZnH) ₁₂		Mo + (CdH) ₉ (ZnH) ₃		Mo + (CdH) ₁₂	
ΔE_{int}	−349.0		−320.8		−307.9	
ΔE_{Pauli}	594.6		542.7		514.1	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	−540.1	(57.2%)	−511.6	(59.2%)	−492.5	(59.9%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	−403.5	(42.8%)	−351.9	(40.8%)	−329.6	(40.1%)
$\Delta E(1\alpha)^{[b]}$	−94.2	(s; 0.589)	−84.5	(s; 0.616)	−81.4	(s; 0.627)
$\Delta E(2\alpha)^{[b]}$	−39.8	(d; 0.539)	−32.4	(d; 0.578)	−28.4	(d; 0.562)
$\Delta E(3\alpha)^{[b]}$	−39.8	(d; 0.539)	−32.4	(d; 0.578)	−28.4	(d; 0.562)
$\Delta E(4\alpha)^{[b]}$	−39.8	(d; 0.539)	−30.3	(d; 0.546)	−28.4	(d; 0.562)
$\Delta E(5\alpha)^{[b]}$	−39.8	(d; 0.539)	−31.3	(d; 0.544)	−28.4	(d; 0.562)
$\Delta E(6\alpha)^{[b]}$	−39.8	(d; 0.539)	−31.3	(d; 0.544)	−28.4	(d; 0.562)
$\Delta E(7\alpha)^{[b]}$	−3.1	(p; 0.100)	−3.0	(p; 0.087)	−3.0	(p; 0.086)
$\Delta E(8\alpha)^{[b]}$	−3.1	(p; 0.100)	−2.9	(p; 0.084)	−3.0	(p; 0.086)
$\Delta E(9\alpha)^{[b]}$	−3.1	(p; 0.100)	−2.9	(p; 0.084)	−3.0	(p; 0.086)
$\Delta E(1\beta)^{[b]}$	−17.8	(d; 0.635)	−17.3	(d; 0.647)	−16.7	(d; 0.635)
$\Delta E(2\beta)^{[b]}$	−17.8	(d; 0.635)	−19.0	(d; 0.646)	−16.7	(d; 0.635)
$\Delta E(3\beta)^{[b]}$	−17.8	(d; 0.635)	−19.0	(d; 0.646)	−16.7	(d; 0.635)
$\Delta E(4\beta)^{[b]}$	−17.8	(d; 0.635)	−16.1	(d; 0.612)	−16.7	(d; 0.635)
$\Delta E(5\beta)^{[b]}$	−17.8	(d; 0.635)	−16.1	(d; 0.612)	−16.7	(d; 0.635)
$\Delta E(6\beta)^{[b]}$	−2.3	(s; 0.148)	−2.7	(s; 0.145)	−3.1	(s; 0.151)
$\Delta E(7\beta)^{[b]}$	−1.5	(p; 0.100)	−1.4	(p; 0.087)	−1.4	(p; 0.086)
$\Delta E(8\beta)^{[b]}$	−1.5	(p; 0.100)	−1.4	(p; 0.084)	−1.4	(p; 0.086)
$\Delta E(9\beta)^{[b]}$	−1.5	(p; 0.100)	−1.4	(p; 0.084)	−1.4	(p; 0.086)
$\sum \Delta E(s)^{[c]}$	−96.5	(23.9%)	−87.2	(24.8%)	−84.5	(25.6%)
$\sum \Delta E(p)^{[c]}$	−13.8	(3.4%)	−13.0	(3.7%)	−13.2	(4.0%)
$\sum \Delta E(d)^{[c]}$	−287.5	(71.2%)	−245.2	(69.7%)	−225.5	(68.4%)
Rest ^[c]	−5.7	(1.4%)	−6.5	(1.8%)	−6.4	(1.9%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[c] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

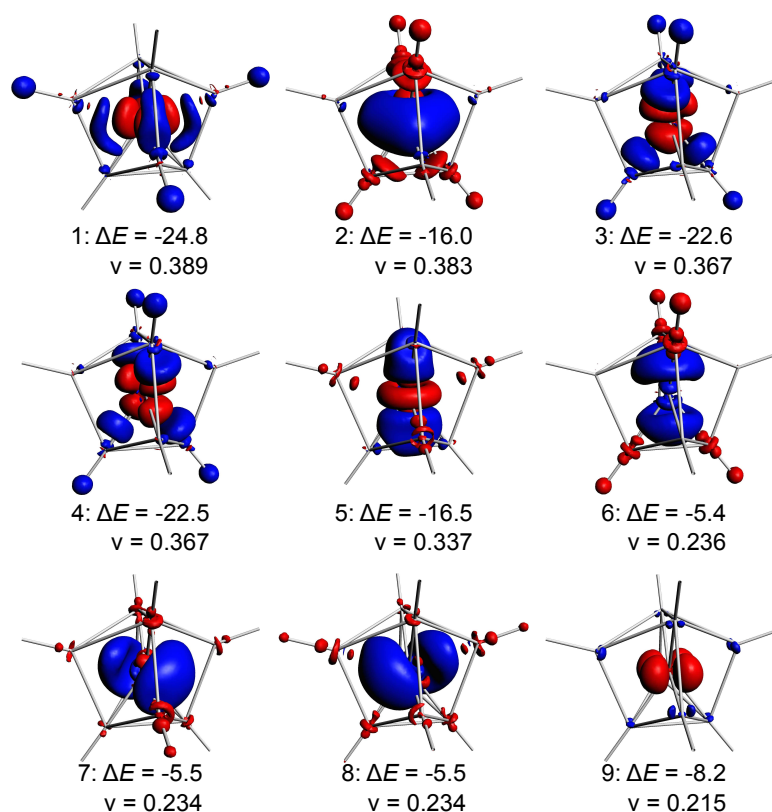


Abbildung 5.58: NOCV-Deformationsdichten von $[\text{Pd}(\text{CdH})_4(\text{ZnH})_4]$. Fragmente $\text{Pd} + (\text{CdH})_4(\text{ZnH})_4$ im Singulett-Zustand. Während der Bindungsbildung wird Elektronendichte aus den roten in die blauen Raumbereiche verschoben. Energiebeiträge ΔE in kcal/mol und NOCV-Eigenwerte v in a.u.

dungen identisch sind, sich auch Zn–Zn- und Cd–Cd-Wechselwirkungen in den Verbindungen ähneln und Zn–Cd-Wechselwirkungen sich in ihren Eigenschaften wie eine Mischung der Zn–Zn- und der Cd–Cd-Wechselwirkung verhalten. Da sich auch die berechneten Mo–Zn-, Mo–Cd- und Cd–Cd-Kernabstände in $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$, $[\text{Mo}(\text{CdH})_9(\text{ZnH})_3]$ und $[\text{Mo}(\text{CdH})_{12}]$ kaum unterschieden und auch die Zn–Cd-Kernabstände recht genau in der Mitte zwischen den Zn–Zn- und Cd–Cd-Abständen liegen, ist dieser Befund aus der EDA-NOCV nicht überraschend.

Auf analoge Weise sollte mit Hilfe der EDA-NOCV die Bindungssituation von $\text{Pd} + (\text{CdH})_4(\text{ZnH})_4$ zwischen $\text{Pd} + (\text{ZnH})_8$ und $\text{Pd} + (\text{CdH})_8$ eingeordnet werden. Die Beiträge ΔE_{int} , ΔE_{Pauli} , ΔE_{elstat} und ΔE_{orb} der heteroleptischen Verbindung stehen zwischen jenen von $[\text{Pd}(\text{ZnH})_8]$ und $[\text{Pd}(\text{CdH})_8]$ (Tabelle 5.60). Die Dekomposition von ΔE_{orb} in *s*-, *d*- und *p*-artige Beiträge ist allerdings nicht vollständig möglich. Die NOCV-Deformationsdichten der heteroleptischen Verbindung unterscheiden nicht zwischen der

Tabelle 5.60: Ergebnisse der EDA-NOCV von Pd + (CdH)₄(ZnH)₄ im Vergleich mit [Pd(ZnH)₈] und [Pd(CdH)₈]. Die Fragmente wurden in den Zuständen Pd(*ns*⁰ (*n*-1)*d*¹⁰) und (EH)₈ im entsprechenden Singulett-Zustand. Berechnet mit BP86/TZ2P+. Energien in kcal/mol.

	Pd + (ZnH) ₈		Pd + (CdH) ₄ (ZnH) ₄		Pd + (CdH) ₈	
ΔE_{int}	-201.2		-190.4		-179.7	
ΔE_{Pauli}	402.4		379.4		344.1	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-467.7	(77.5%)	-441.1	(77.5%)	-404.7	(77.3%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-135.8	(22.5%)	-128.4	(22.5%)	-119.2	(22.8%)
$\Delta E(1)^{[b]}$	-27.2	(<i>d</i> _{xz} ; 0.378)	-24.8	(<i>d</i> ; 0.389)	-22.7	(<i>d</i> _{xz} ; 0.384)
$\Delta E(2)^{[b]}$	-27.2	(<i>d</i> _{yz} ; 0.378)	-16.0	(<i>s</i> , <i>d</i> ; 0.383)	-22.7	(<i>d</i> _{yz} ; 0.384)
$\Delta E(3)^{[b]}$	-11.5	(<i>s</i> ; 0.366)	-22.6	(<i>d</i> ; 0.367)	-12.7	(<i>s</i> ; 0.374)
$\Delta E(4)^{[b]}$	-21.8	(<i>d</i> _{x²-y²} ; 0.339)	-22.6	(<i>d</i> ; 0.367)	-17.5	(<i>d</i> _{x²-y²} ; 0.336)
$\Delta E(5)^{[b]}$	-21.8	(<i>d</i> _{xy} ; 0.339)	-16.5	(<i>s</i> , <i>d</i> ; 0.337)	-17.5	(<i>d</i> _{xy} ; 0.336)
$\Delta E(6)^{[b]}$	-5.4	(<i>p</i> _z ; 0.253)	-5.4	(<i>p</i> ; 0.236)	-5.5	(<i>p</i> _z ; 0.239)
$\Delta E(7)^{[b]}$	-5.4	(<i>p</i> _y ; 0.247)	-5.5	(<i>p</i> ; 0.234)	-5.3	(<i>p</i> _y ; 0.232)
$\Delta E(8)^{[b]}$	-5.4	(<i>p</i> _x ; 0.247)	-5.5	(<i>p</i> ; 0.234)	-5.3	(<i>p</i> _x ; 0.232)
$\Delta E(9)^{[b]}$	-10.5	(<i>d</i> _{z²} ; 0.237)	-8.2	(<i>d</i> ; 0.215)	-7.7	(<i>d</i> _{z²} ; 0.220)
$\sum \Delta E(s)^{[c]}$	-11.5	(8.5%)	-32.5 ^[d]	(25.3%)	-12.7	(10.7%)
$\sum \Delta E(p)^{[c]}$	-16.2	(11.9%)	-16.4	(12.8%)	-16.1	(13.5%)
$\sum \Delta E(d)^{[c]}$	-108.5	(79.9%)	-78.2 ^[d]	(60.9%)	-88.1	(73.9%)
Rest ^[c]	+0.4	(> -0.1%)	-1.3	(1.0%)	-2.3	(1.9%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[c] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

[d] Im $\sum \Delta E(s)$ -Teil steht die Summe $\Delta E(2) + \Delta E(5)$. Dieser Teil enthält daher einen nicht separierbaren Anteil *d*-artiger Wechselwirkungen. Dieser fehlt in $\sum \Delta E(d)$.

reinen Donierung in das leere *s*-AO und die reine Rückdonierung aus einem *d*-AO des Palladiums. Die im Rahmen dieser Arbeit genutzte Aufteilung der Orbitalbeiträge mit Hilfe der EDA-NOCV funktioniert bei geringeren Punktgruppen der Verbindungen schlechter. Dies liegt daran, dass bei kleineren Punktgruppen die Mischung zwischen *s*-, *p*- und *d*-artigen MOs ohnehin stärker ist als bei hochsymmetrischen Verbindungen. Bei hochsymmetrischen Verbindungen ist die Übergangsdichtematrix bereits fast diagonal und sie wird durch die NOCV-Analyse kaum verändert.

Im Fall der Wechselwirkung Pd + (CdH)₄(ZnH)₄ ist nur eine klare Zuordnung der Donierungen in die leeren *p*-AOs vom Pd [$\rho_{\text{def}}(6)$ bis $\rho_{\text{def}}(8)$] sowie von vier Rückdonierungen aus besetzten *d*-AOs am Pd [$\rho_{\text{def}}(1)$, $\rho_{\text{def}}(3)$, $\rho_{\text{def}}(4)$ und $\rho_{\text{def}}(9)$] möglich. In den

Deformationsdichten $\rho_{\text{def}}(2)$ und $\rho_{\text{def}}(5)$ sind sowohl Donierung als auch Rückdonierung enthalten.

Unter der Annahme, dass der Anteil der Donierung in das s -AO des Pd in $[\text{Pd}(\text{CdH})_4(\text{ZnH})_4]$ wie die anderen Größen aus der EDA-NOCV zwischen denen der homoleptischen Zn- und Cd-Verbindungen liegt, würden etwa -12 kcal/mol als Energiebeitrag erwartet werden. -20 kcal/mol aus den Energiebeiträgen der Deformationsdichten $\rho_{\text{def}}(2)$ und $\rho_{\text{def}}(5)$ würden dann den Rückdonierungen aus dem d_{z^2} -AO zuzuordnen sein (siehe Abbildung 5.58 und Tabelle 5.60). Es ergäben sich dann insgesamt etwa -98 kcal/mol Energiegewinn aus den Rückdonierungen der besetzten d -AOs des Pd-Atoms. Im Vergleich mit den d_{z^2} -artigen NOCV-Beiträgen der homoleptischen Verbindungen wären die hier abgeschätzten -20 kcal/mol sehr groß, sie betragen in $[\text{Pd}(\text{ZnH})_8]$ zum Beispiel nur -10.5 kcal/mol. Da sich die Geometrien der hier miteinander verglichenen Verbindungen allerdings recht stark voneinander unterscheiden, teilt sich die Gesamtenergie der Rückdonierungen aus den d -AOs am Pd unterschiedlich auf die einzelnen d -AOs auf. Aus diesem Grund wurde in Tabelle 5.60 auch auf eine Zuordnung der d -artigen Beiträge auf die genauen d -AOs verzichtet.

5.4.3 Fazit: Studien zu heteroleptischen Verbindungen

In den vorangegangenen Abschnitten konnte gezeigt werden, dass auch in heteroleptischen Verbindungen, in denen entweder ein einzelner Substituent H in der Modellverbindung $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ durch andere Substituenten X oder in denen einzelne Liganden ZnH durch isovalenzelektronische CdH-Liganden ersetzt wurden, keine prinzipielle Änderung der Bindungssituation auftritt.

Der Austausch eines Wasserstoffatoms durch Substituenten X führt zu kleinen Änderungen der intrinsischen Wechselwirkungsenergie zwischen ZnX und $\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}$, wobei der ZnMe -Ligand in dieser Hinsicht dem ZnH -Liganden am ähnlichsten ist. Die Einführung eines Halogenatoms ($X = \text{F}$ oder Cl) führt aufgrund dessen elektronenziehender Wirkung zu einer Verringerung von Pauli-Repulsion und elektrostatischer Anziehung, da Elektronendichte aus der Bindungsregion entfernt wird. ZnCp -Liganden weisen die stärkste Bindung zum $\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}$ -Fragment auf, die Ursache liegt in der hohen elektrostatischen Anziehung. Der ZnCp -Ligand trägt in den Verbindungen $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{11}(\text{ZnX})]$ auch die höchste positive Partialladung.

Am Beispiel von $[\text{Mo}(\text{CdH})_9(\text{ZnH})_3]$ und $[\text{Pd}(\text{CdH})_4(\text{ZnH})_4]$ konnte gezeigt werden, dass sich heteroleptische Cd/Zn-gemischte Verbindungen in ihren Bindungseigenschaften verhalten, wie eine Mischung aus den homoleptischen Stammverbindungen $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ und $[\text{Mo}(\text{CdH})_{12}]$ beziehungsweise $[\text{Pd}(\text{ZnH})_8]$ und $[\text{Pd}(\text{CdH})_8]$.

5.5 Abschließende Bemerkungen zur EDA-NOCV

Die Energiedekompositionsanalyse in der Basis der *Natural Orbitals for Chemical Valence* (EDA-NOCV) wurde im Jahr 2009 vorgestellt [100]. In einigen Anwendungen konnte bereits gezeigt werden, dass diese Methode gegenüber der klassischen EDA einige zusätzliche Informationen liefert.

Agostische Bindungen oder die Wasserstoffbrücken zwischen DNA-Basenpaaren sind zum Beispiel schwierig mit der EDA zu charakterisieren, weil bei einer Fragmentierung des Systems neben der agostischen Wechselwirkung auch die starke direkte Metall-Ligand-Bindung bzw. im Fall der Basenpaare mehrere Wasserstoffbrückenbindungen gleichzeitig getrennt werden. Mit der EDA-NOCV können solche Systeme zum Teil untersucht werden, weil die NOCV-Deformationsdichten lokalisiert sind und jeweils eine hauptsächlich die agostische Bindung [181] oder eine der verschiedenen Wasserstoffbrücken [182] repräsentiert.

Auch Verbindungen, in denen eine bestimmte Symmetrie nicht exakt vorliegt (zum Beispiel, weil Liganden die Symmetrie aufheben), können mit der EDA-NOCV einfacher untersucht werden, weil die Deformationsdichten trotzdem einem bestimmten Bindungstyp zugeordnet werden können. So konnte mit der EDA-NOCV in einem unsymmetrischen Gold-Carbonyl-Komplex [183] oder bei der Wechselwirkung von Ethylen und Acetylen mit Zeoliten [184, 185] zwischen Hin- und Rückdonierung unterschieden werden, obwohl die entsprechenden Anteile nicht in unterschiedliche irreduzible Darstellungen fallen. Auch die Charakterisierung von σ - und π -Elektronenpaarbindungen in unsymmetrisch koordinierten Borverbindungen war so möglich [186].

Auch in dieser Arbeit war ein Hauptvorteil der EDA-NOCV gegenüber der EDA, dass zwischen Wechselwirkungen mit den s -, den p - und den d -AOs der Zentralatome auch dann unterschieden werden konnte, wenn die entsprechenden Orbitale in gleiche irreduzible Darstellungen fallen und damit in der EDA ununterscheidbar wären (oder nur über gezielte Manipulationen der Fragmente, zum Beispiel durch das Löschen von bestimmten Orbitalen [140, 187]). Die ikosaedrischen Verbindungen mit der Koordinationszahl 12 waren die einzigen, in denen auch mit der EDA die s -, p - und d -artigen Bindungsbeiträge getrennt berechnet werden konnten. In allen anderen hier untersuchten Verbindungen war hierfür die Anwendung der EDA-NOCV nötig.

Ein Aspekt der EDA-NOCV, der bisher nur in der vorgelegten Arbeit und einigen der aus ihr hervorgegangenen Veröffentlichungen [56, 188] diskutiert wurde, ist der erweiterte Einblick in die Eigenschaften von Elektronenpaarbindungen durch die Auftrennung von ΔE_{orb} in Beiträge der Elektronen mit α - und β -Spin. Diese Auftrennung ist nicht notwendigerweise mit dem EDA-NOCV-Schema verbunden, war in der klassischen EDA

allerdings bisher nicht implementiert und wurde auch nicht diskutiert.

Die Diskussionen der Bindungseigenschaften der in den vorangegangenen Kapiteln untersuchten Verbindungen zeigte, dass Trends in den Orbitalenergien ΔE_{orb} häufig mit den Beiträgen der Stabilisierung durch die Donierung ungepaarter Elektronen in die einfach besetzten *d*-AOs der Zentralatome korrelieren. Diese Trends können verstanden werden, wenn die Elektronenpaarbindung als eine synchrone Donierung und Rückdonierung ungepaarter Elektronen des einen in einfach besetzte Orbitale des anderen Fragments aufgefasst wird und dann die Donor- und Akzeptorfähigkeit der jeweiligen Fragmente diskutiert wird. In dieser Arbeit wird dabei auf Argumentationen zurückgegriffen, die auch in der Analyse reiner Donor-Akzeptor-Bindungen angewendet werden (siehe zum Beispiel die Diskussion in Abschnitt 5.1.1.2).

Einerseits kann also die EDA-NOCV auch bei nicht exakt symmetrischen Molekülen häufig Informationen liefern, die mit der EDA nur erhalten werden, wenn unsymmetrische Moleküle in eine bestimmte Symmetrie gezwungen werden. Außerdem ist im Fall polarer kovalenter Bindungen auch die Rückführung der kovalenten Bindungsstärke auf die getrennt analysierten Stabilisierungen der beiden Elektronen möglich.

In Verbindungen mit Zentralatomen der ersten Übergangsmetallreihe zeigten sich während der Bindungsbildung auch Destabilisierungen bestimmter ungepaarter Elektronen, die durch die Stabilisierung der entsprechenden Elektronen mit entgegengesetztem Spin überkompensiert wurden (zum Beispiel in $[\text{Cr}(\text{ZnH})_{12}]$, Abschnitt 5.1.1.2). Die gesamte Stabilisierung eines Moleküls während einer Bindungsbildung muss nicht notwendigerweise eine Stabilisierung aller beteiligten Elektronen bedeuten.

Dieses Ergebnis stellt ein häufig (und auch in dieser Arbeit) angewendetes Kriterium für die geeignete Wahl der elektronischen Zustände der Fragmente zur Beschreibung einer Bindung in Frage: In der EDA werden als Referenzzustände der Fragmente häufig jene genommen, die die niedrigsten Orbitalbeiträge liefern. Ein geringer Betrag von ΔE_{orb} wird mit einer geringen Umorganisation der Elektronendichte während der Bindungsbildung in Zusammenhang gebracht. Eine geringe Umorganisation der Elektronendichte bedeutet, dass die Elektronendichte in den Fragmenten bereits nah an der Elektronendichte des Moleküls ist.

Die Analyse der *d*-artigen Elektronenpaarbindungen in den Verbindungen mit Zentralatomen der ersten Übergangsmetallperiode zeigt allerdings, dass bei polaren Elektronenpaarbindungen ein geringer Betrag von ΔE_{orb} nicht zwangsläufig mit einer geringen Umorganisation der Elektronendichte korrelieren muss: Bei der Wechselwirkung $\text{Fe} + (\text{CdH})_{10}$ (Tabelle 5.31) summieren sich die Beiträge der *d*-artigen Elektronenpaarbindung zu insgesamt -6.4 kcal/mol auf. Hierbei heben sich allerdings der repulsive Anteil

der Donierung in die einfach besetzten d_{xz} - und d_{yz} -AOs und der stabilisierende Anteil der entsprechenden Rückdonierung fast auf. Die Beiträge selbst haben jeweils einen hohen Betrag von über 20 kcal/mol pro Orbital. Der insgesamt niedrige Orbitalbeitrag setzt sich also aus zwei großen Beiträgen, einem repulsiven und einem attraktiven, zusammen.

Die Eigenwerte der NOCV-Deformationsdichten entsprechen der Ladung, die während der Bindungsbildung in der entsprechenden Deformationsdichte verschoben wird [101]. Sie stellen somit ein Maß für die Umorganisation der Elektronendichte während dieses Prozesses dar. Bei $\text{Fe} + (\text{CdH})_{10}$ sind die NOCV-Eigenwerte sowohl für den stabilisierenden als auch für den destabilisierenden Beitrag hoch (0.820 bzw. 0.377 e , siehe Tabelle 5.31). Hier geht also eine hohe Umorganisation der Elektronendichte mit einem insgesamt geringen Energiegewinn einher. Die ΔE_{orb} sind hier kein geeignetes Maß für die Abschätzung der Deformation der Elektronendichte.¹³ Die Summe der NOCV-Eigenwerte ist ein geeigneteres Maß für solch eine Abschätzung und sollte somit bei der Beurteilung der geeigneten elektronischen Zustände der Fragmente zur Beschreibung der chemischen Bindung mit der EDA herangezogen werden.¹⁴ Hier liegt ein echter Mehrwert der EDA-NOCV gegenüber der EDA.¹⁵

Mit Hilfe der NOCV-Eigenwerte ist auch ein alternativer Ansatz zur Beurteilung über die geeignete Wahl der elektronischen Zustände der Fragmente möglich: Problematisch ist, dass bei einem Vergleich zwischen Fragmentierungsschemata, die den Fragmenten unterschiedliche Ladungen zuordnen (zum Beispiel dem Vergleich $\text{Rh} + (\text{ZnH})_9$ im Dublett- und $\text{Rh}^- + (\text{ZnH})_9^+$ im Singulett-Zustand, Abschnitt 5.2.1.2) bereits die Ladung der Fragmente alle Terme inklusive ΔE_{orb} stark ändert (siehe neben dem angesprochenen $[\text{Rh}(\text{ZnH})_9]$ zum Beispiel auch den Vergleich von $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ im Lichte der EDA [189]). Für $[\text{M}(\text{EH})_9]$ wurden auf der Grundlage von ΔE_{orb} die geladenen Fragmente zur Beschreibung der Bindung gewählt. Zum Vergleich sind dort auch die Resultate der EDA-NOCV der Zinkverbindungen mit neutralen Fragmenten im Dublett-Zustand angegeben (Tabelle 5.26). Bei dieser Wahl der Fragmente befindet

¹³ In einer normalen EDA, die nicht zwischen α - und β -Dichten unterscheidet, hätte die Betrachtung der Energiebeiträge der entsprechenden irreduziblen Darstellung auch nur einen kleinen Energiebeitrag von -6.4 kcal/mol ergeben. Auch damit würde nicht auf eine insgesamt hohe Deformation der Elektronendichte geschlossen werden.

¹⁴ In der praktischen Umsetzung (mit ADF2009.01) muss beachtet werden, dass NOCV-Eigenwerte in *restricted*-Rechnungen verdoppelt werden müssen um mit jenen aus *unrestricted*-Rechnungen verglichen werden zu können.

¹⁵ Es sei zu bemerken, dass die Umorganisation der Elektronendichte in einzelnen NOCV-Deformationsdichten generell nicht notwendigerweise mit dem entsprechenden Anteil an den Orbitalstabilisierungen korreliert (dies ist in allen Untersuchungen dieser Arbeit außer jenen der Ikosaeder zu erkennen). Insofern sind die NOCV-Eigenwerte als Maß für die Deformation der Elektronendichte während der Bindungsbildung immer den ΔE_{orb} vorzuziehen.

sich ein Elektron weniger im d_{z^2} -AO des Zentralatoms. Die Eigenwerte v der entsprechenden EDA-NOCV zeigen nun, dass dieses Elektron während der Bindungsbildung nahezu vollständig [$v(1\beta) = 0.84$ bis 0.88 e, Tabelle 5.26] zum Zentralatom doniert wird, während die entsprechende Rückdonierung wesentlich kleiner ist [$v(5\alpha) = 0.25$ bis 0.27 e]. Wird also eine Fragmentierung des Moleküls gewählt, in der nicht alle d -AOs des Zentralatoms vollständig besetzt sind, dann findet während der Bindungsbildung eine entsprechende Donierung statt, bei der das nicht vollständig besetzte d -AOs gefüllt wird. Solch ein Ergebnis kann als Hinweis gedeutet werden, dass das fragliche Elektron bereits bei der Definition der Fragmente dem anderen zugesprochen werden sollte. Es sei hier darauf hingewiesen, dass auch in diesem Fall nicht immer eine große Stabilisierung mit dieser Donierung des Elektrons verbunden ist, allerdings immer eine hohe Umorganisation der Elektronendichte.¹⁶

Die NOCV-Deformationsdichten mit hohen Eigenwerten beschreiben meistens keine Polarisierung von Elektronendichte innerhalb eines Fragments sondern Donierung von einem in das andere Fragment. Somit ist eine Ladungspartitionierungsanalyse auf Grundlage der NOCV möglich, die an verschiedenen Stellen in dieser Arbeit auch bereits diskutiert wurde (im Folgenden als NOCV-Ladungsanalyse bezeichnet). Die Summe der Eigenwerte aller Deformationsdichten, die eine Donierung darstellen abzüglich der Summe der Eigenwerte, die die Rückdonierung darstellen, liefert die Netto-Donierung. Die Netto-Donierung kann mit berechneten atomaren Partialladungen verglichen werden. In dieser Arbeit wurden atomare Partialladungen mit der Hirshfeld-Methode berechnet. Die absoluten Werte stimmen nicht und die Vorzeichen der berechneten Ladungen stimmen nicht immer mit Ergebnissen der NOCV-Ladungsanalyse überein, allerdings die Trends beim Vergleich homologer Verbindungen. Die Unterschiede in den Ergebnissen lassen sich zu einem Großteil damit erklären, dass die in den NOCV-Deformationsdichten beschriebene Reorganisation der Elektronendichte keine vollständige Donierung aus einem in das andere Fragment darstellt sondern immer auch Deformation der Elektronendichte innerhalb der jeweiligen Fragmente (Polarisation) enthalten ist.

¹⁶ Ralf Tonner und Marc Raupach (Marburg) diskutieren einen ähnlichen Fall. Zwischen die Wahl gestellt, ein einfach negativ geladenes Molekül als Wechselwirkung zwischen einem neutralen und einem einfach negativ geladenen (je im Dublett-Zustand) oder zwischen einem einfach positiv und einem zweifach negativ geladenen Fragment zu beschreiben, ergab die EDA-NOCV, dass im ersten Fall das ungepaarte Elektron des neutralen Fragments nahezu vollständig zum ohnehin schon einfach negativ geladenen Fragment doniert wird. Eine entsprechend starke Rückdonierung des ungepaarten Elektrons vom negativ geladenen Fragment wurde hingegen nicht beobachtet. Deswegen entschieden sich Tonner und Raupach, die untersuchte Bindung als Wechselwirkung zwischen einem kationischen und einem dianionischen Fragment zu beschreiben [190].

Zusammenfassend zeigt sich, dass die EDA-NOCV eine Reihe weiterer Einblicke in die chemische Bindung liefert, die durch die ursprüngliche EDA im Rahmen der kanonischen Orbitale nicht erhalten werden. Energiebeiträge zu den Orbitalwechselwirkungen können mitunter einzelnen Elektronen zugeordnet werden. Über die NOCV-Eigenwerte kann erkannt werden, was räumlich mit diesen einzelnen Elektronen während der Bindungsbildung passiert.

6 Ausblick

Auf Grundlage der hier vorgestellten Studien kann die chemische Bindung der ER-Liganden mit Zentralatomen der Gruppen 4 bis 10 verstanden werden. Aus diesen theoretischen Studien und synthetischen Fortschritten unserer Kooperationspartner ergeben sich sowohl synthetische als auch theoretische Fragestellungen. Mögliche zukünftige Projekte, die zum Teil eine enge Kooperation erfordern, sollen im Folgenden skizziert werden.

Durch die Anwendung der EDA-NOCV bei der Bindungsbeschreibung zeigen sich auch einige Verwendungsmöglichkeiten dieser Methode bei der Bindungsanalyse solcher Moleküle, die mit der ursprünglichen EDA weniger vollständig charakterisiert werden konnten. Im zweiten Teil dieses Abschnitts soll diskutiert werden, unter welchen Gesichtspunkten die EDA-NOCV zur Analyse chemischer Bindungen eingesetzt werden kann.

Aus den Diskussionen der vorangegangenen Kapitel ergeben sich einige synthetische Zielverbindungen. Zur Zeit sind nur neutrale Verbindungen $[M(\text{ZnR})_n]$ mit den Koordinationszahlen 8 bis 10 und 12 bekannt. Abgesehen von Nickel und Platin liegen nur Zentralatome der zweiten Übergangsmetallperiode vor. Rechnungen zeigen, dass prinzipiell Verbindungen mit Zentralatomen der dritten Übergangsmetallperiode über analoge Synthesewege ebenso zugänglich sein sollten. Limitierender Faktor für solche Moleküle sind die entsprechenden Ausgangsverbindungen, die nicht bekannt sind. Auch eine Ausweitung der Synthesen auf Verbindungen mit Cd-Liganden, wie bereits in $[\text{Pt}(\text{CdCp}^*)_4(\text{ZnMe})_4]$, $[\text{Pd}(\text{CdMe})_4(\text{ZnCp}^*)_4]$ und $[\text{Mo}(\text{CdMe})_9(\text{ZnCp}^*)_3]$ [56] sollte möglich sein. Eventuell werden dabei bevorzugt heteroleptische Verbindungen $[M(\text{CdR})_m(\text{ZnR})_n]$ erhalten. Die Ausweitung der synthetischen Arbeiten auf Hg-Verbindungen ist nicht nur wegen der Giftigkeit der Ausgangsverbindung HgMe_2 wohl nicht ratsam. Auch die Rechnungen ergeben deutlich weniger bevorzugte Reaktionsenergien für diese Verbindungen, so dass es schwierig sein könnte, sie zu erhalten.

Die Synthese einer Verbindung mit der Koordinationszahl 14, zum Beispiel $[\text{Zr}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnMe})_{10}]$, wäre interessant. In Kapitel 5.3.1 wird die These erarbeitet, dass solche Verbindungen zugänglich sein sollten. Als Edukt würde eine Zr^0 -Verbindung benötigt. In dieser Arbeit wurde das hypothetische $[\text{Zr}(\text{GaCp}^*)_7]$ vorgeschlagen, allerdings könnten auch $[\text{ZrMe}_4]$ [191] oder Dimethylzirkonocen, $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$ [192], als

Ausgangsprodukt geeignet sein. $[\text{ZrMe}_4]$ ist bekannt, aber auch bei Temperaturen unterhalb $-15\text{ }^\circ\text{C}$ in Lösung instabil [191].¹⁷ Diese Reaktanden müssten mit Zn_2Cp^*_2 anstelle von ZnMe_2 umgesetzt werden. Bei der Verwendung von $[\text{Cp}_2\text{ZrMe}_2]$ könnte es passieren, dass die Cp-Liganden nicht vom Zr-Atom gelöst werden können. Zum Beispiel liefert die Umsetzung von $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{TaH}_3]$ mit ZnCp_2 nicht etwa $[\text{Ta}(\text{ZnR})_{13}]$, sondern $[(\text{C}_5\text{H}_4\text{Me})_2\text{TaH}(\text{ZnCp})_2]$ [194].

Nach den im Abschnitt 5.1.2 vorgestellten Studien sollten zu $[\text{Mo}(\text{ZnR})_{12}]$ isovalenzelektronische geladene Verbindungen ebenfalls ikosaedrische MZn_{12} -Metallkörper haben. Eine Überprüfung dieser Vorhersage durch Synthesen entsprechender Salze wäre interessant. Neben den hier vorgestellten Rechnungen sind die Synthesen der Goldverbindungen $[(\text{Ni},\text{Pd},\text{Pt})(\text{AuPMe}_3)_{11}(\text{AuCl})]^{3+}$ mit ikosaedrischen MAu_{12} -Körpern [195] ein Hinweis darauf, dass auch entsprechende Zinkverbindungen erhalten werden könnten.

Während die vorangegangenen Absätze vor allem Herausforderungen an unsere experimentell arbeitenden Kollegen beschreiben, ergeben sich andersherum aus deren synthetischen Fortschritten auch Fragestellungen für den Theoretiker. Ein zentrales Feld stellen dabei experimentelle und theoretische Untersuchungen zur reichhaltigen Chemie des Zn_2Cp^*_2 [196] dar, zu denen in jüngster Zeit erste Ergebnisse veröffentlicht werden konnten [57, 197]. Es zeigt sich, dass bei geeigneten Reaktionsbedingungen Zn_2Cp^*_2 als Quelle für ZnCp^* , ZnZnCp^* und für ligandenstabilisiertes Zn^0 , z.B. $\text{Zn}(\text{tmeda})$ (tmeda =Trimethylethyldiamin), fungieren kann.

Neben der theoretischen Untersuchung der Eigenschaften der Liganden ZnR , ZnZnR und $\text{Zn}(\text{tmeda})$, kann hier die Identifikation synthetischer Zielverbindungen eine Aufgabe für theoretische Chemiker sein. Eine aktuelle Frage betrifft die mögliche, bisher beispiellose Existenz einer homoleptischen Verbindung mit Zn^0 -Liganden, z. B. $[\text{Pd}\{\text{Zn}(\text{L})_n\}_4]$. Hier ist die Frage interessant, ob zum Beispiel $[\text{Pd}\{\text{Zn}(\text{tmeda})\}_4]$ stabil ist und wie die Art und die Anzahl der stabilisierenden Liganden L die Stabilität solcher Komplexe beeinflusst. Die Verwendung guter π -Akzeptoren als Liganden L könnte die starke σ -Donorfähigkeit der $\text{Zn}(0)$ -Atome abschwächen und somit zu einer besseren Balance der Bindungen zum Pd-Atom führen.¹⁸ Auch die geeignete Wahl eines Zentrala-

¹⁷ Tatsächlich sind Versuche mit $[\text{TiMe}_4]$ an der Ruhr-Universität Bochum geplant, die eventuell zu einer Ti-Verbindung mit Koordinationszahl 14 führen könnten [193]. Solche Verbindungen werden allerdings von meinen Rechnungen nicht vorhergesagt.

¹⁸ In einer persönlichen Mitteilung äußerte Prof. R. A. Fischer die Vermutung, dass $\text{Zn}(\text{tmeda})$ -Liganden zu starke Donoren sind, als dass vier von ihnen an ein Pd-Atom binden könnten. Als Beispiel nannte er die Tatsache, dass neutrales $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]$ wegen der starken σ -Donierung der NH_3 -Liganden nicht stabil ist. Tatsächlich zeigen erste Rechnungen mit BP86/SVP, dass $[\text{Pd}\{\text{Zn}(\text{tmeda})\}_4]$ stabil sein sollte.

toms könnte durch quantenchemische Rechnungen unterstützt werden. Die mögliche Erweiterung dieser Chemie auf die schweren Homologen des Zn kann ebenfalls durch theoretische Studien unterstützt werden.

Des weiteren könnten aktuelle experimentelle Studien zur Modifikation der ZnMe-Liganden in den zinkreichen Verbindungen [198] durch theoretische Studien begleitet werden. Erste theoretische Ergebnisse zum Einfluss des Substituenten R auf die chemische Bindung der Zinkatome zum Zentralatom wurden in Abschnitt 5.4.1 vorgestellt. Der gezielte Austausch von Methylsubstituenten durch verschiedene funktionelle Gruppen ermöglicht eventuell interessante Reaktivitäten der entstehenden Verbindungen, die durch begleitende theoretische Studien aufgezeigt oder verstanden werden können.

Mögliche weiterführende Arbeiten in enger Zusammenarbeit mit den experimentellen Partnern stellen die Übertragung der hier gewonnenen Erkenntnisse auf eine homologe Gold-Chemie dar. Während Pyykkö *et al.* ein „nacktes“ $[\text{WAu}_{12}]$ untersucht haben [47], fokussieren sich aktuelle Versuche der Arbeitsgruppe von Prof. Fischer auf die Synthese phosphinstabilsierter Goldcluster (die Kationen $[(\text{Ni}, \text{Pd}, \text{Pt})(\text{AuPMe}_3)_{11}(\text{AuCl})]^{3+}$ wurden bereits oben angesprochen). Strukturchemisch scheinen sich die AuPMe_3 -Liganden wie ZnR-Liganden zu verhalten. Beide besitzen ein ungepaartes Elektron. Die Synthese des homoleptischen $[\text{Mo}(\text{AuPMe}_3)_{12}]$ ist bisher nicht gelungen, allerdings ist $[\text{Fe}(\text{AuPPh}_3)_{10}]$ bekannt [195]. Theoretische Studien von Pyykkö und Johansson zeigen, dass eine zwölfwache Koordination von $[\text{WAu}_{12}]$ mit CO-Liganden zu einer ebenfalls ikosaedrischen Verbindung $[\text{W}(\text{AuCO})_{12}]$ führt [199]. Während die Bindungssituation von $\text{W} + \text{Au}_{12}$ bereits im Vorfeld der hier vorgelegten Arbeit im Lichte der EDA untersucht wurde [34], ist der Effekt verschiedener Liganden auf die chemische Bindung oder die Stabilität noch nicht untersucht.¹⁹ Theoretische Studien könnten helfen, zur Synthese geeigneter homoleptischer Verbindungen zu identifizieren und deren Eigenschaften zu verstehen.

Da die vorgelegte Arbeit eine der ersten systematischen Anwendungen der EDANOCV darstellt, sollen im Folgenden einige Beispiele skizziert werden, in denen diese Methode mehr Informationen zur Bindungsanalyse liefert als die ursprüngliche EDA. Dabei wird vor allem auf frühere Arbeiten in der Gruppe von Prof. Frenking Bezug genommen. Es ließen sich unzählige weitere Anwendungsmöglichkeiten erarbeiten. Die

¹⁹ Allerdings haben Wang *et al.* die Bindung eines einzelnen PX_3 mit isoelektronischen $[\text{MAu}_{12}]^q$ im Lichte der EDA untersucht [200]. Die Stärke dieser Bindung wird durch die σ -Donierung des PX_3 -Liganden dominiert. Elektronenziehende Substituenten X und elektronendonierende (negativ geladene) Zentralatome M^q schwächen die Bindung zum PX_3 . Die Bindung zum Au-Atom führt zu einer Verlängerung der entsprechenden W–Au-Bindung. Der Effekt der PX_3 -Liganden auf die W–Au-Bindung wurde allerdings nicht untersucht.

folgende Diskussion kann und soll nicht vollständig sein, aber dem Leser ermöglichen, bei eigenen konkreten Fragestellungen das Potential der EDA-NOCV einzuschätzen. Während die EDA-NOCV bereits häufig in Molekülen angewendet wurde, in denen mit der normalen EDA wegen fehlender exakter Symmetrie zwischen bestimmten Formen der Orbitalwechselwirkung nicht unterschieden werden konnte (siehe Diskussion im Abschnitt 5.5), ist die Möglichkeit der getrennten Betrachtung der Energiebeiträge der α - und der β -Elektronendichte bisher nur in wenigen Publikationen diskutiert worden. Diese sind alle aus den Ergebnissen der in dieser Dissertationsschrift vorgestellten Studien hervorgegangen [56, 188]. Dies ist erstaunlich, da meiner Meinung nach diese Dekomposition stark zum Verständnis kovalenter Bindungen zwischen nicht identischen Fragmenten beitragen kann.

Analysen von kovalenten Elektronenpaarbindungen, zum Beispiel zwischen Elementen der Gruppe 14, können mit der EDA-NOCV fruchtbarer sein, als entsprechende Anwendungen der EDA: Änderungen in den C=C-Doppelbindungen in Ethylen und unterschiedlich substituierten Dihalogenoethylenen (z.B. $\text{HFC}=\text{CHF}$ vs. $\text{H}_2\text{C}=\text{CF}_2$) können auf Beiträge einzelner π - oder σ -Elektronen während der Bindungsbildung heruntergebrochen werden. Auch die Bindungssituation in $\text{H}_2\text{C}=\text{EH}_2$ ($\text{E} = \text{Si-Pb}$) und ähnlichen Verbindungen könnte so besser Verstanden werden. Der Effekt der Substitution einzelner Wasserstoffatome auf C–C-Einfachbindungen in $\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2\text{R}$, $\text{H}_3\text{C}-\text{CHR}_2$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{CR}_3$ kann besser verstanden werden, wenn Änderungen der Orbitalstabilisierung auf Beiträge der ungepaarten Elektronen der CH_3 - und CH_nR_m -Fragmente zurückgeführt werden können. Induktive Effekte stabilisierender Substituenten in ungesättigten Verbindungen können nicht nur einfacher aus energetischer Sicht quantifiziert, sondern durch die grafische Darstellungen der NOCV-Deformationsdichten auch sichtbar gemacht werden.

Auch Arbeiten auf dem Gebiet der Bindungen zwischen unterschiedlichen Metallen oder unterschiedlich substituierten Metallatomen könnten einen noch tieferen Einblick in die Bindungssituation erlauben als Anwendungen der normalen EDA, die kürzlich publiziert wurden [201, 202]. Gleiches gilt für die Diskussion von $\text{M}\equiv\text{E}$ -Mehrfachbindungen, die bereits mit Fragmenten mit ungepaarten Elektronen diskutiert wurden (z.B. $\text{E} = \text{N, P}$, [203] oder $\text{E} = \text{NO, PO}$ [204]).

Selbstverständlich können auch zu Metall-Ligand-Wechselwirkungen zwischen *closed shell*-Fragmenten mit der EDA-NOCV Fragestellungen zur Bindungssituation leichter bearbeitet werden. Als Beispiel sei hier erwähnt, dass für Komplexe mit *N*-heterozyklischen Carbene eine π -Hin- und π -Rückdonierung diskutiert wird [140]. Diese lassen sich bei Anwendung der EDA nur über die Löschung bestimmter unbesetzter Or-

bitale in den Fragmenten abschätzen. In der EDA-NOCV ergeben sich die π -Hin- und π -Rückdonierung direkt aus den Deformationsdichten.

In diesem Kapitel konnte gezeigt werden, dass die Erkenntnisse zur Chemie der zinkreichen Übergangsmetallverbindungen noch nicht vollständig sind. Während die generelle Bindungsbeschreibung $M + (EH)_n$ verstanden ist, sind experimentelle und theoretische Arbeiten zum Verständnis der Eigenschaften der Liganden und der Reaktivität dieser Verbindungen nötig. Die Möglichkeit der Erweiterung auch auf eine Zn^0 -Chemie wurde bereits angedeutet und liefert interessante mögliche synthetische Zielverbindungen. Ein Beitrag der theoretischen Untersuchungen kann hier sein, konkrete geeignete Zielverbindungen aufzuzeigen.

Aus methodischer Sicht wurde in diesem Kapitel skizziert, dass die EDA-NOCV eine bedeutende Erweiterung der normalen EDA ist. Systematische Untersuchungen zum Verhalten dieser Methode sind nötig und wünschenswert. Die EDA-NOCV hat allerdings verglichen mit der ursprünglichen EDA das Potential, in bestimmten Fällen deutlich tiefere Einblicke in Bindungssituationen zu ermöglichen.

Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde die chemische Bindung in zinkreichen Übergangsmetallverbindungen und ihren Homologen $[M(ER)_n]$ (M = Metalle der Gruppen 4 bis 10; E = Zn, Cd, Hg; n = 8 bis 14) untersucht. Grundlage dieser Untersuchungen waren die Synthesen der Verbindungen $[Mo(ZnCp^*)_3(ZnMe)_9]$, $[Ru(ZnCp^*)_4(ZnMe)_6]$, $[Rh(ZnCp^*)_3(ZnMe)_6]$ und $[M(ZnCp^*)_4(ZnMe)_4]$ (M = Ni, Pd, Pt). Im Verlauf dieser Studien wurden außerdem Cadmiumverbindungen $[Mo(CdMe)_9(ZnCp^*)_3]$, $[Pd(CdMe)_4(ZnCp^*)_4]$ und $[Pt(CdCp^*)_4(CdMe)_4]$ dargestellt.

Zur Bindungsanalyse verwendet wurden die Partialladungsanalyse nach Hirshfeld, Bindungsindizes nach Wiberg (WBI), topologische Analysen der Elektronendichte nach Baders *Atoms-In-Molecules* Theorie (AIM), Kohn-Sham-Molekülorbitalanalysen (MO) und Energiedekompositionsanalysen auf der Grundlage der kanonischen MOs (EDA) bzw. auf Grundlage der *Natural Orbitals for Chemical Valence* (EDA-NOCV). Zur Verringerung des Rechenaufwands und wegen der einfacheren Interpretation der Ergebnisse wurden hierfür Modellverbindungen $[M(EH)_n]$ verwendet, in denen alle organischen Substituenten durch Wasserstoffatome ersetzt wurden. Es werden hierbei hochsymmetrische Minimumstrukturen erhalten, deren Geometrien nur geringfügig von den experimentellen Molekülstrukturen abweichen.

Zunächst wurde die chemische Bindung in den ikosaedrischen Verbindungen $[M(EH)_{12}]$ (M = Cr, Mo, W; E = Zn, Cd, Hg) untersucht. In diesen Verbindungen liegen 18 Valenzelektronen am Zentralatom vor, die s -, d - und p -artige Grenzorbitale besetzen. Die AIM-Analyse zeigt, dass zwölf radiale M–EH-Bindungen vorliegen. Die MO-Analyse und die EDA-NOCV zeigen, dass diese radialen Bindungen hauptsächlich Elektronenpaarbindungen mit ungepaarten Elektronen aus den s - und d -AOs der Zentralatome sind. Sie können, im Einklang mit den WBI, als sechs Drei-Zentren-Zwei-Elektronen-Bindungen beschrieben werden. Schwache tangential E–E-Bindungen liegen vor (1/10 Elektronenpaar pro E–E-Wechselwirkung), die sich teilweise in tangentialen Bindungspfaden (AIM) zeigen. Wiberg-Bindungsindizes sind für radiale Bindungen deutlich größer (~ 0.5) als für tangential E–E-Bindungen (~ 0.1). In diesem Merkmal unterscheiden sich die $[M(EH)_{12}]$ von typischen Clusterverbindungen wie $[Al_{13}]^-$ oder $[Pt@Pb_{12}]^{2-}$, bei denen die tangentialen Bindungsordnungen größer sind als die radialen. Diese Verbindungen haben besetzte Grenzorbitale, die hauptsächlich tangential

Wechselwirkungen beschreiben. Analoge MOs in $[M(EH)_{12}]$ sind unbesetzt.

Die Erweiterung dieser Studien auf Verbindungen $[M(EH)_n]$ mit $n = 8$ bis 11 zeigt deutliche Ähnlichkeiten zur Situation in $[M(EH)_{12}]$. In allen Fällen liegen s -, d - und p -artige Grenzorbitale vor, die von 18 Valenzelektronen besetzt sind. Radiale M–E-Bindungspfade werden in AIM-Analysen immer für alle E gefunden, allerdings nur selten tangential Pfade für E–E-Bindungen. Leichte Zentralatome M und schwere Ligandenatome E begünstigen die Ausbildung von tangentialen Bindungspfaden ebenso wie eine große Zahl an Liganden, denn all diese Parameter führen zu kleineren E–E-Abständen. Die Kombination von AIM-Analysen und EDA-NOCV der $[M(EH)_{12}]^q$ zeigten, dass auch eine geringe Elektronendonierung aus den $(EH)_n$ -Fragmenten in die leeren p -AOs der Zentralatome die Ausbildung der tangentialen Bindungspfaden begünstigt. Der Grund dafür ist, dass durch diese Wechselwirkung Elektronendichte aus jenen Fragmentorbitalen entfernt wird, die vor allem die direkten E–E-Bindungen beschreiben.

In der EDA-NOCV wird die Wechselwirkung $M + (EH)_8$ als reine Donor-Akzeptor-Bindungen zwischen Fragmenten in *closed shell*-Zuständen beschrieben. Im Gegensatz dazu dominieren in $[M(EH)_{12}]$ die Elektronenpaarbindungen. In den Verbindungen $[M(EH)_{11}]$ und $[M(EH)_{10}]$ wird der Übergang zwischen diesen beiden Extremsituationen beschrieben. Es liegen hier gleichzeitig Elektronenpaarbindungen und Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen vor. Die EDA-NOCV zeigen, dass die entsprechende Bindung in $[M(EH)_9]$ besser als Wechselwirkung $M^- + (EH)_9^+$ beschrieben wird. Dort liegen dann wie in $M + (EH)_8$ ausschließlich Donor-Akzeptor-Wechselwirkungen vor.

Der relative und der absolute Anteil der Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} an der gesamten Wechselwirkungsenergie ΔE_{int} nimmt zu kleinen n in $[M(EH)_n]$ hin ab. Beim Vergleich der Bindung in homologen Molekülen $[M(EH)_n]$ mit identischen $(EH)_n$ korreliert die Abhängigkeit des ΔE_{int} -Terms vom Zentralatom M allerdings mit dem Trend von ΔE_{orb} . Wenn Fragmente mit ungepaarten Elektronen vorliegen, dann korreliert ΔE_{orb} für unterschiedliche M mit dem Energiebeitrag der entsprechenden Elektronenpaarbindung. Dieser liefert allerdings nicht notwendigerweise auch den größten Beitrag zu ΔE_{orb} .

Trends in ΔE_{int} und ΔE_{orb} lassen sich bei homologen Verbindungen mit den unterschiedlichen Orbitalradien und Energien der Zentralatome erklären. Es zeigt sich, dass für eine solche Diskussion die Elektronenpaarbindung als synchrone Donierung und Rückdonierung ungepaarter Elektronen in einfach besetzte Fragmentorbitale angesehen werden kann.

Die Verwendung elektronenärmerer Zentralatome sollte bei Anwendung des 18-

Valenzelektronenkonzepts zu höheren Koordinationszahlen CN führen. Nach unseren Rechnungen sollte bei den zinkreichen Übergangsmetallverbindungen eine maximale CN von 14 erreichbar sein, bevor der sterische Anspruch der Liganden zu groß wird. Eine vorgeschlagene Zielverbindung ist $[\text{Zr}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnMe})_{10}]$. In Rechnungen führt die Verwendung von Titan als Zentralatom zu einer Dissoziation von zwei EH-Liganden und einer $CN = 12$ am Zentralatom. Aufgrund der geringen Symmetrie von ME_{13} -Körpern sollten die Verbindungen mit $CN = 13$ seltener sein als solche mit $CN = 14$.

Obwohl die untersuchten Verbindungen ähnliche Strukturen haben wie *closo*-Borane mit gleicher Vertex-Zahl, sind in den zinkreichen Übergangsmetallverbindungen die Wade-Mingos-Regeln nicht erfüllt; es sind zu wenige Gerüstelektronen enthalten. Eine Analyse von $(\text{ZnH})_{12}^{6-}$ zeigt, dass dieses System wie $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$ ein ikosaedrisches Minimum hat. Die Existenz des zentralen Atomrumpfs ist demnach für die Struktur der Verbindung nicht entscheidend, sondern die Existenz der sechs Valenzelektronen. Demnach scheinen Elektronenzählregeln auch in den $[\text{M}(\text{EH})_n]$ zu gelten, nur sind es andere als in Boranen.

Die EH-Liganden (oder Vertices) streben keine Edelgaskonfiguration an – im Gegensatz zu den BH-Einheiten in Boranen. Das Versagen der Wade-Mingos-Regeln erklärt sich aus der Tatsache, dass diese eben solche Systeme beschreiben, in denen an allen Vertices eines Clusters eine Edelgaskonfiguration vorliegt.

Eine Beschreibung der Verbindungen $[\text{M}(\text{EH})_n]$ kann von der Beschreibung als Koordinationsverbindung oder als Clusterverbindung ausgehen. Keiner der beiden Ansätze ist perfekt. Die zinkreichen Übergangsmetallverbindungen stellen daher eine bisher nicht bekannte Zwischenform zwischen typischen endohedralen Clustern und Übergangsmetall-Koordinationsverbindungen dar.

Summary

In the present work the chemical bond in zinc-rich transition metal compounds and their homologues $[M(ER)_{12}]$ (M = metal of groups 4-10, E = Zn, Cd, Hg; n = 8-14) was investigated. The starting point for the study was the synthesis of $[Mo(ZnCp^*)_3(ZnMe)_9]$, $[Ru(ZnCp^*)_4(ZnMe)_6]$, $[Rh(ZnCp^*)_3(ZnMe)_6]$ and $[M(ZnCp^*)_4(ZnMe)_4]$ (M = Ni, Pd, Pt). During the work on this thesis, cadmium compounds $[Mo(CdMe)_9(ZnCp^*)_3]$, $[Pd(CdMe)_4(ZnCp^*)_4]$ and $[Pt(CdCp^*)_4(CdMe)_4]$ have also been synthesized.

To analyze the chemical bond, Hirshfeld partial charge analyses, Wiberg bond indices (WBI), topological analyses of the electron density according to Bader's Atoms-In-Molecules theory (AIM), analyses of Kohn-Sham molecular orbitals (MO) and energy decomposition analyses in the framework of canonical MOs (EDA) and on the basis of Natural Orbitals for Chemical Valence (EDA-NOCV) were performed. To minimize the computational effort and due to easier interpretation of the results model systems $[M(EH)_n]$ where all organic moieties were substituted by hydrogen atoms were used. These systems have highly symmetric minimum structures. The geometries differ only slightly from the molecular structures of the experimentally known compounds.

At first the chemical bond in the icosahedral compounds $[M(EH)_{12}]$ (M = Cr, Mo, W; E = Zn, Cd, Hg) was investigated. These compounds have 18 valence electrons (VE) at the central atom. These VE occupy frontier orbitals of s -, d -, and p -type. The AIM analysis shows that twelve M-EH-bonds are present. The MO analyses and the EDA-NOCV show that these radial bonds mainly come from electron sharing bonds with unpaired electrons from the s - and d -AO of the central atom. In accordance with the WBI, the M-E-bonds can be described as six 2-electron-3-centre bonds. Weak tangential E-E-bonds with 1/10 electron pairs per interaction are present and sometimes result in tangential bond paths (AIM). WBI of radial bonds are significantly larger (~ 0.5) than those of tangential bonds (~ 0.1). This is a main difference to cluster compounds like $[Al_{13}]^-$ or $[Pt@Pb_{12}]^{2-}$, where tangential bond indices are larger than radial ones. These compounds have occupied frontier orbitals that mainly describe the tangential interactions. Analogous MOs in $[M(EH)_{12}]$ are vacant.

The extension of these studies to compounds $[M(EH)_n]$ with n = 8-11 shows large similarities with the bonding situation in $[M(EH)_{12}]$. Frontier orbitals of s -, p -, and d -type are present in all cases. While all compounds exhibit radial bond paths for all

atoms E, tangential bond paths are only present in some molecules. Light central atoms M and heavy ligand atoms E support the existence of tangential bond paths as well as a larger number of ligands, because all of these parameters result in smaller E–E-distances. The combination of AIM analyses and EDA-NOCV of $[\text{M}(\text{EH})_{12}]^{\text{q}}$ shows that weaker electron donation from the $(\text{EH})_{12}$ fragment into the vacant p -AOs of the central atoms supports the existence of tangential bond paths as well. This interaction causes electron depletion in those fragment orbitals in $(\text{EH})_{12}$ which are responsible for direct E–E bonding.

In the EDA-NOCV the $\text{M} + (\text{EH})_8$ bonding is described as a pure donor-acceptor interaction between fragments in closed shell states. In contrast, the $\text{M} + (\text{EH})_{12}$ interaction is dominated by electron pair bonding. The bonding in $[\text{M}(\text{EH})_{11}]$ and $[\text{M}(\text{EH})_{10}]$, where electron pair and donor-acceptor bonds are present at the same time, represent intermediate situations. The EDA-NOCVs show that the respective bond in $[\text{M}(\text{EH})_9]$ is best described as an interaction of M^- and $(\text{EH})_9^+$, which exhibits only donor-acceptor bonding.

The relative and absolute contribution of the orbital interaction ΔE_{orb} to the total interaction energy ΔE_{int} decreases for decreasing n in $[\text{M}(\text{EH})_n]$. Nevertheless, for identical $(\text{EH})_n$ the change of ΔE_{int} with regard to the central atom correlates with the respective trend of ΔE_{orb} and this trend correlates with the contribution of the electron sharing bonds, if present. Although the latter does not give the largest contribution to ΔE_{orb} in general.

Trends for ΔE_{int} and ΔE_{orb} can be explained by the different orbital radii and orbital energies of the central atoms. It is shown that an electron pair bond can be regarded as the synchronous donation and back-donation of unpaired electrons of one fragment into singly occupied orbitals at the other fragment.

According to the 18-VE principle, compounds with electron poor central atoms should exhibit larger coordination numbers (CN). For zinc-rich transition metal compounds the maximum CN is expected to be 14. The steric hindrance of the ligands is too large for larger CN . Geometry optimizations of molecules with titanium as the central atom also result in the dissociation of two EH ligands and $CN = 12$ at the central atom. Due to the lower symmetry of the ME_{13} metal core these compounds should be less common than those with $CN = 14$.

Although the investigated compounds exhibit structures similar to *closo*-boranes with the same number of vertices, the Wade-Mingos rules are not fulfilled for the zinc-rich transition metal compounds which have less skeletal electrons. An analysis of $(\text{ZnH})_{12}^{6-}$ shows, that this system also has an icosahedral minimum structure — such

as $[\text{Mo}(\text{ZnH})_{12}]$. Consequently, the presence of the central atom's core is not necessary whereas the presence of the correct number of valence electrons determines the structure of the compounds. Thus electron counting rules seem to apply for $[\text{M}(\text{EH})_n]$ as well but they are different from those in boranes.

The EH ligands (or vertices) do not aim for a noble gas configuration in the compounds — in contrast to the BH vertices in boranes. The failure of the Wade-Mingos rules is explained by the fact that they only describe those systems in which every vertex has a noble gas configuration.

The description of the compounds $[\text{M}(\text{EH})_n]$ can start from a coordination compound's or a cluster compound's point of view. Neither of these approaches is perfect. The zinc-rich transition metal compounds may be regarded as an unprecedented intermediate between endohedral clusters and transition metal coordination compounds.

Literaturverzeichnis

- [1] W. Heitler, F. London. Wechselwirkung neutraler Atome und homöopolare Bindung nach der Quantenmechanik. *Z. Phys.* **1927**, *44*, 455–472.
- [2] G. N. Lewis. The Atom and the Molecule. *J. Am. Chem. Soc.* **1916**, *38*, 762–785.
- [3] Dem Einfluss und der Bedeutung der Arbeiten von G. N. Lewis ist eine Sonderausgabe des Journal of Computational Chemistry, editiert von G. Frenking und S. Shaik, gewidmet. *90 Years of Chemical Bonding. J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, Issue 1.
- [4] G. Frenking, A. Krapp. Unicorns in the world of chemical bonding models. *J. Comput. Chem.* **2007**, *28*, 15–24.
- [5] http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1927/.
- [6] R. F. W. Bader. Definition of Molecular Structure: By Choice or by Appeal to Observation? *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 7431–7444.
- [7] R. Hoffmann, Powel Lecture, University of Richmond am 8. Februar 2008. Abstract im Internet unter <https://facultystaff.richmond.edu/~cstevens/Seminar/Hoffman%20Lecture.pdf> (Stand: 18.04.2011).
- [8] L. Pauling. *The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals, 3rd Edition*. Cornell University Press, Ithaca, NY, **1960**.
- [9] E. Hückel. Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. I. Die Elektronenkonfiguration des Benzols und verwandter Verbindungen. *Z. Phys.* **1931**, *70*, 204–286.
- [10] E. Hückel. Quantentheoretische Beiträge zum Benzolproblem. II. Quantentheorie der induzierten Polaritäten. *Z. Phys.* **1931**, *72*, 310–337.
- [11] E. Hückel. Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. III. *Z. Phys.* **1932**, *76*, 628–648.

-
- [12] E. Hückel. Die freien Radikale der organischen Chemie. Quantentheoretische Beiträge zum Problem der aromatischen und ungesättigten Verbindungen. IV. *Z. Phys.* **1933**, *83*, 632–668.
- [13] W. von E. Doering, F. L. Detert. Cycloheptatrienylium Oxide. *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 876–877.
- [14] R. B. Woodward, R. Hoffmann. The Conservation of Orbital Symmetry. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1969**, *8*, 781–853; *Angew. Chem.* **1969**, *81*, 797–869.
- [15] R. Hoffmann, R. B. Woodward. Das Konzept von der Erhaltung der Orbitalsymmetrie. *Chem. unserer Zeit* **1972**, *6*, 167–174.
- [16] K. Wade. Structural and Bonding Patterns in Cluster Chemistry. *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1976**, *18*, 1–66.
- [17] D. M. P. Mingos. Polyhedral skeletal electron pair approach. *Acc. Chem. Res.* **1984**, *17*, 311–319.
- [18] P. Pyykkö. Understanding the eighteen-electron rule. *J. Organomet. Chem.* **2006**, *691*, 4336–4340.
- [19] H. Bethe. Termaufspaltung in Kristallen. *Ann. Phys.* **1929**, *395*, 133–208.
- [20] J. H. Van Vleck. The Group Relation Between the Mulliken and Slater-Pauling Theories of Valence. *J. Chem. Phys.* **1935**, *3*, 803–806.
- [21] J. H. Van Vleck. Valence Strength and the Magnetism of Complex Salts. *The Journal of Chemical Physics* **1935**, *3*, 807–813.
- [22] R. Hoffmann, H. Hopf. Learning from Molecules in Distress. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4474–4481; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 4548–4556.
- [23] S. A. Miller, J. A. Tebbboth, J. F. Tremaine. Dicyclopentadienyliron. *J. Chem. Soc.* **1952**, 632–635.
- [24] T. J. Kealy, P. L. Pauson. A New Type of Organo-Iron Compound. *Nature* **1951**, *168*, 1039–1040.
- [25] E. O. Fischer, W. Pfab. Zur Kristallstruktur der Di-Cyclopentadienyl-Verbindungen des zweiwertigen Eisens, Kobalts und vernickelt. *Z. Naturforsch. B* **1952**, *7*, 377–379.
-

-
- [26] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting, R. B. Woodward. The Structure of Iron Bis-Cyclopentadienyl. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 2125–2126.
- [27] E. O. Fischer, W. Hafner. Di-benzol-chrom. Über Aromatenkomplexe von Metallen I. *Z. Naturforsch.* **1955**, *10B*, 665–668.
- [28] C. Elschenbroich. *Organometallchemie*. 5., überarbeitete Auflage. Teubner Verlag, Wiesbaden 2005, p. 450.
- [29] D. Seyferth. Bis(benzene)chromium. 1. Franz Hein at the University of Leipzig and Harold Zeiss and Minoru Tsutsui at Yale. *Organometallics* **2002**, *21*, 1520–1530.
- [30] D. Seyferth. Bis(benzene)chromium. 2. Its Discovery by E. O. Fischer and W. Hafner and Subsequent Work by the Research Groups of E. O. Fischer, H. H. Zeiss, F. Hein, C. Elschenbroich, and Others. *Organometallics* **2002**, *21*, 2800–2820.
- [31] R. Tonner, G. Frenking. Divalent Carbon(0) Chemistry, Part 1: Parent Compounds. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3260–3272.
- [32] R. Tonner, G. Frenking. Divalent carbon(0) chemistry, part 2: Protonation and complexes with main group and transition metal Lewis acids. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3273–3289.
- [33] G. Frenking, R. Tonner. Carbodicarbenes—divalent carbon(0) compounds exhibiting carbon–carbon donor–acceptor bonds. *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2011**, doi:10.1002/wcms.53.
- [34] M. von Hopffgarten, Quantenchemische Untersuchungen von Verbindungen der Gruppen 6 und 10 mit ungewöhnlich hohen Koordinationszahlen. *Diplomarbeit*. Philipps-Universität Marburg, **2008**.
- [35] J. E. Huheey, E. A. Keiter, R. L. Keiter, *Inorganic Chemistry - Principles of Structure and Reactivity. Fourth Edition*, HarperCollins College Publishers, New York, **1993**.
- [36] C. Boucher, M. G. B. Drew, P. Giddings, L. M. Harwood, M. J. Hudson, P. B. Iveson, C. Madic. 12-coordinate complexes formed by the early lanthanide metals with 2,6-bis(-1,2,4-triazin-3-yl)-pyridine. *Inorg. Chem. Commun.* **2002**, *5*, 596–599.
-

- [37] A. Pevec, M. Mrak, A. Demšar, S. Petricek, H. W. Roesky. Coordination number 12 in praseodymium and 11 in neodymium complexes with organofluorotitanate ligands. *Polyhedron* **2003**, *22*, 575–579.
- [38] S. R. Daly, P. Piccoli, A. J. Schultz, T. K. Todorova, L. Gagliardi, G. S. Girolami. Synthesis and Properties of a Fifteen-Coordinate Complex: The Thorium Amino-diborane [Th(H₃BNMe₂BH₃)₄]. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3379–3381; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3451–3453.
- [39] G. S. Girolami, *persönliche Mitteilung*, **2011**.
- [40] A. Hermann, M. Lein, P. Schwerdtfeger. The Search for the Species with the Highest Coordination Number. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 2444–2447; *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 2496–2499.
- [41] E. N. Esenturk, J. Fetting, Y.-F. Lam, B. Eichhorn. [Pt@Pb₁₂]²⁻. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2132–2134; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2184–2186.
- [42] E. N. Esenturk, J. Fetting, B. Eichhorn. The Pb₁₂²⁻ and Pb₁₀²⁻ zintl ions and the [M@Pb₁₂]²⁻ and [M@Pb₁₀]²⁻ cluster series where M = Ni, Pd, Pt. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9178–9186.
- [43] A. Werner. Beitrag zur Konstitution anorganischer Verbindungen. *Z. Anorg. Chem.* **1893**, *3*, 267–330.
- [44] E. Cerpa, A. Krapp, A. Vela, G. Merino. The Implications of Symmetry of the External Potential on Bond Paths. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 10232 – 10234.
- [45] P. Pyykkö, N. Runeberg. Icosahedral WAu₁₂: A Predicted Closed-Shell Species, Stabilized by Auophilic Attraction and Relativity and in Accord with the 18-Electron Rule. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2174–2176; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2278–2280.
- [46] X. Li, B. Kiran, J. Li, H.-J. Zhai, L.-S. Wang. Experimental Observation and Confirmation of Icosahedral W@Au₁₂ and Mo@Au₁₂ Molecules. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 4786–4789; *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4980–4983.
- [47] J. Autschbach, B. A. Hess, M. P. Johansson, J. Neugebauer, M. Patzschke, P. Pyykkö, M. Reiher, D. Sundholm. Properties of WAu₁₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 11–22.
-

-
- [48] T. Weiske, D. K. Böhme, J. Hrušák, W. Krätschmer, H. Schwarz. Endohedral Cluster Compounds: Inclusion of Helium within C_{60}^{+} and C_{70}^{+} through Collision Experiments. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, *30*, 884–886; *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 898–900.
- [49] M. Saunders, H. A. Jimenez-Vazquez, R. J. Cross, S. Mroczkowski, M. L. Gross, D. E. Giblin, R. J. Poreda. Incorporation of helium, neon, argon, krypton, and xenon into fullerenes using high pressure. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2193–2194.
- [50] M. Saunders, R. J. Cross, H. A. Jiménez-Vázquez, R. Shimshi, A. Khong. Noble Gas Atoms Inside Fullerenes. *Science* **1996**, *271*, 1693–1697.
- [51] L. Gagliardi, P. Pyykkö. How many hydrogen atoms can be bound to a metal? Predicted MH_{12} species. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15014–15015.
- [52] X. Wang, L. Andrews, I. Infante, L. Gagliardi. Infrared Spectra of the $WH_4(H_2)_4$ Complex in Solid Hydrogen. *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1972–1978.
- [53] T. Cadenbach, T. Bollermann, C. Gemel, I. Fernández, M. von Hopffgarten, G. Frenking, R. A. Fischer. Twelve One-Electron Ligands Coordinating One Metal Center: Structure and Bonding of $[Mo(ZnCH_3)_9(ZnCp^*)_3]$. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 9150–9154; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 9290–9295.
- [54] T. Cadenbach, T. Bollermann, C. Gemel, M. Tombul, I. Fernández, M. von Hopffgarten, G. Frenking, R. A. Fischer. Molecular Alloys, Linking Organometallics with Intermetallic Hume-Rothery Phases: The Highly Coordinated Transition Metal Compounds $[M(ZnR)_n]$ ($n \geq 8$) Containing Organo-Zinc Ligands. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 16063–16077.
- [55] S. González-Gallardo, G. Prabusankar, T. Cadenbach, C. Gemel, M. v. Hopffgarten, G. Frenking, R. A. Fischer. Structure and Bonding of Metal-Rich Coordination Compounds Containing Low Valent Ga(I) and Zn(I) Ligands. *Struct. Bond.* **2010**, *136*, 147–188.
- [56] T. Bollermann, T. Cadenbach, C. Gemel, M. von Hopffgarten, G. Frenking, R. A. Fischer. Molecular Alloys: Experimental and Theoretical Investigations on the Substitution of Zinc by Cadmium and Mercury in the Homologous Series $[Mo(M'R)_{12}]$ and $[M(M'R)_8]$ ($M=Pd, Pt$; $M'=Zn, Cd, Hg$). *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 13372–13384.
-

-
- [57] T. Bollermann, K. Freitag, C. Gemel, R. W. Seidel, M. v. Hopffgarten, G. Frenking, R. A. Fischer. Coordination Chemistry of Zn_2Cp_2^* to Transition Metals: Preparation of a Novel ZnZnCp^* Ligand. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 772–776; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 798–802.
- [58] J. P. Desclaux. Relativistic Dirac-Fock expectation values for atoms with $Z = 1$ to $Z = 120$. *Atom. Data Nucl. Data* **1973**, 12, 311–406.
- [59] A. Szabo, N. S. Ostlund. *Modern Quantum Chemistry*. Dover Publications, Inc. Mineola, New York, **1996**.
- [60] W. Koch, M. C. Holthausen. *A Chemist's Guide to Density Functional Theory, Second Edition*. Wiley-VCH, Weinheim **2001**.
- [61] C. J. Cramer. *Essentials of Computational Chemistry: Theory and Models. Second Edition*. Wiley & Sons Ltd. Chichester, **2004**.
- [62] F. Jensen. *Introduction to Computational Chemistry. Second Edition*. Wiley & Sons Ltd. Chichester, **2007**.
- [63] E. Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem (Erste Mitteilung). *Ann. Phys.* **1926**, 384, 361–376.
- [64] M. Born, R. Oppenheimer. Zur Quantentheorie der Molekeln. *Ann. Phys.* **1927**, 389, 457–484.
- [65] D. R. Hartree. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part I. Theory and Methods. *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* **1928**, 24, 89–110.
- [66] D. R. Hartree. The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. Part II. Some Results and Discussion. *Math. Proc. Camb. Phil. Soc.* **1928**, 24, 111–132.
- [67] V. Fock. Näherungsmethode zur Lösung des quantenmechanischen Mehrkörperproblems. *Z. Phys.* **1930**, 61, 126–148.
- [68] J. C. Slater. The Theory of Complex Spectra. *Phys. Rev.* **1929**, 34, 1293–1322.
- [69] C. C. J. Roothaan. New Developments in Molecular Orbital Theory. *Rev. Mod. Phys.* **1951**, 23, 69–89.
-

-
- [70] G. G. Hall. The Molecular Orbital Theory of Chemical Valency. VIII. A Method of Calculating Ionization Potentials. *Proc. R. Soc. Lond. A* **1951**, 205, 541–552.
- [71] E. Schrödinger. Quantisierung als Eigenwertproblem (Dritte Mitteilung: Störungstheorie, mit Anwendung auf den Starkeffekt der Balmerlinien). *Ann. Phys.* **1926**, 385, 437–490.
- [72] C. Møller, M. S. Plesset. Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems. *Phys. Rev.* **1934**, 46, 618–622.
- [73] S. Grimme. Improved second-order Møller-Plesset perturbation theory by separate scaling of parallel- and antiparallel-spin pair correlation energies. *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 9095–9102.
- [74] P. Hohenberg, W. Kohn. Inhomogeneous Electron Gas. *Phys. Rev. B* **1964**, 136, 864–871.
- [75] W. Kohn, L. J. Sham. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. *Phys. Rev. A* **1965**, 140, 1133–1138.
- [76] J. C. Slater. A simplification of the Hartree-Fock method. *Phys. Rev.* **1951**, 81, 385–390.
- [77] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair. Accurate spin-dependent electron liquid correlation energies for local spin density calculations: a critical analysis. *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200–1211.
- [78] A. Becke. Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098–3100.
- [79] J. P. Perdew. Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822–8824.
- [80] J. Tao, J. P. Perdew, V. N. Staroverov, G. E. Scuseria. Climbing the Density Functional Ladder: Nonempirical Meta-Generalized Gradient Approximation Designed for Molecules and Solids. *Phys. Rev. Lett.* **2003**, 92, 146401.
- [81] A. D. Becke. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange. *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648–5652.
- [82] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785–789.
-

-
- [83] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch. Ab Initio Calculation of Vibrational Absorption and Circular Dichroism Spectra Using Density Functional Force Fields. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [84] A. Einstein. Zur Elektrodynamik bewegter Körper. *Ann. Phys.* **1905**, *17*, 891–921.
- [85] P. Pyykkö. Relativistic effects in structural chemistry. *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 563–594.
- [86] P. Pyykkö. Theoretical Chemistry of Gold. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 4412–4456; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 4512–4557.
- [87] O. Klein. Quantentheorie und fünfdimensionale Relativitätstheorie. *Z. Phys.* **1926**, *37*, 895–906.
- [88] W. Gordon. Der Comptoneffekt nach der Schrödingerschen Theorie. *Z. Phys.* **1927**, *40*, 117–133.
- [89] P. A. M. Dirac. The Quantum Theory of the Electron (Part I). *Proc. Roy. Soc. London A* **1928**, *117*, 610–624.
- [90] P. A. M. Dirac. The Quantum Theory of the Electron (Part II). *Proc. Roy. Soc. London A* **1928**, *118*, 351–361.
- [91] W. Pauli. Zur Quantenmechanik des magnetischen Elektrons. *Z. Phys.* **1927**, *43*, 601–623.
- [92] J. H. Wood, A. M. Boring. Improved Pauli Hamiltonian for local-potential problems. *Phys. Rev. B* **1978**, *18*, 2701–2711.
- [93] C. Chang, M. Pelissier, P. Durand. Regular Two-Component Pauli-Like Effective Hamiltonians in Dirac Theory. *Phys. Scr.* **1986**, *34*, 394–404.
- [94] J.-L. Heully, I. Lindgren, E. Lindroth, S. Lundqvist, A.-M. Martensson-Pendrill. Diagonalisation of the Dirac Hamiltonian as a basis for a relativistic many-body procedure. *J. Phys. B* **1986**, *19*, 2799–2815.
- [95] E. van Lenthe, E. J. Baerends, J. G. Snijders. Relativistic regular two-component Hamiltonians. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 4597–4610.
- [96] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople. Self-Consistent Molecular Orbital Methods. XII. Further Extensions of Gaussian-Type Basis Sets for Use in Molecular Orbital Studies of Organic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261.
-

-
- [97] K. Morokuma. Molecular Orbital Studies of Hydrogen Bonds. III. $\text{C}=\text{O}\cdots\text{H}-\text{O}$ Hydrogen Bond in $\text{H}_2\text{CO}\cdots\text{H}_2\text{O}$ and $\text{H}_2\text{CO}\cdots 2\text{H}_2\text{O}$. *J. Chem. Phys.* **1971**, *55*, 1236–1244.
- [98] T. Ziegler, A. Rauk. On the calculation of bonding energies by the Hartree Fock Slater method. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *46*, 1–10.
- [99] T. Ziegler, A. Rauk. A theoretical study of the ethylene-metal bond in complexes between copper(1+), silver(1+), gold(1+), platinum(0) or platinum(2+) and ethylene, based on the Hartree-Fock-Slater transition-state method. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 1558–1565.
- [100] M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler. A Combined Charge and Energy Decomposition Scheme for Bond Analysis. *J. Chem. Theory Comput.* **2009**, *5*, 962–975.
- [101] A. Michalak, M. Mitoraj, T. Ziegler. Bond Orbitals from Chemical Valence Theory. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 1933–1939.
- [102] R. S. Mulliken. Electronic Population Analysis on LCAO-MO Molecular Wave Functions. I. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1833–1840.
- [103] R. F. W. Bader, *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*, Oxford University Press, Oxford, **1990**.
- [104] F. L. Hirshfeld. Bonded-atom fragments for describing molecular charge densities. *Theor. Chim. Acta* **1977**, *44*, 129–138.
- [105] R. F. W. Bader. Bond Paths Are Not Chemical Bonds. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 10391–10396.
- [106] D. Cremer, E. Kraka. Chemical Bonds without Bonding Electron Density - Does the Difference Electron-Density Analysis Suffice for a Description of the Chemical Bond? *Angew. Chem. Int. Ed.* **1984**, *8*, 627–628; *Angew. Chem.* **1984**, *81*, 612–614.
- [107] K. B. Wiberg. Application of the Pople-Santry-Segal CNDO Method to the Cyclopropylcarbinyl and the Cyclobutyl Cation and to Bicyclobutane. *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083–1096.
- [108] A. E. Reed, R. B. Weinstock, F. Weinhold. Natural population analysis. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 735–746.
-

-
- [109] A. E. Reed, F. Weinhold. Natural localized molecular orbitals. *J. Chem. Phys.* **1985**, *83*, 1736–1740.
- [110] F. Weigend, R. Ahlrichs. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [111] R. Ahlrichs. Efficient evaluation of three-center two-electron integrals over Gaussian functions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 5119–5121.
- [112] K. Eichkorn, O. Treutler, H. Öhm, M. Häser, R. Ahlrichs. Auxiliary Basis Sets to Approximate Coulomb Potentials. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *242*, 652–660.
- [113] K. Eichkorn, F. Weigend, O. Treutler, R. Ahlrichs. Auxiliary basis sets for main row atoms and transition metals and their use to approximate Coulomb potentials. *Theor. Chem. Acc.* **1997**, *97*, 119–124.
- [114] D. Andrae, U. Haeussermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss. Energy-adjusted *ab initio* pseudopotentials for the second and third row transition elements. *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [115] R. Ahlrichs, M. Bär, M. Häser, H. Horn, C. Kölmel. Electronic structure calculations on workstation computers: The program system turbomole. *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *162*, 165–169.
- [116] O. Treutler, R. Ahlrichs. Efficient Molecular Numerical Integration Schemes. *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 346–354.
- [117] P. Deglmann, F. Furche, R. Ahlrichs. An efficient implementation of second analytical derivatives for density functional methods. *Chem. Phys. Lett.* **2002**, *362*, 511–518.
- [118] P. Deglmann, F. Furche. Efficient characterization of stationary points on potential energy surfaces. *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 9535–9538.
- [119] P. Deglmann, K. May, F. Furche, R. Ahlrichs. Nuclear second analytical derivative calculations using auxiliary basis set expansion. *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *384*, 103–107.
- [120] G. A. Zhurko. Chemcraft, www.chemcraft.org (Stand: 09.06.2011).
- [121] H. B. Schlegel. Optimization of equilibrium geometries and transition structures. *J. Comput. Chem.* **1982**, *3*, 214–218.
-

-
- [122] C. Peng, P. Y. Ayala, H. B. Schlegel, M. J. Frisch. Using redundant internal coordinates to optimize equilibrium geometries and transition states. *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 49–56.
- [123] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.
- [124] L. Laaksonen. A graphics program for the analysis and display of molecular dynamics trajectories. *J. Mol. Graphics* **1992**, *10*, 33–34.
- [125] NBO Version 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, and F. Weinhold.
- [126] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill,
-

- B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, *Gaussian 09, Revision D.01*, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [127] R. F. W. Bader, *AIMPAC Programm Package*,
<http://www.chemistry.mcmaster.ca/aimpac/imagemap/imagemap.htm>.
- [128] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [129] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke. Rationale for mixing exact exchange with density functional approximations. *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 9982–9985.
- [130] V. N. Staroverov, G. E. Scuseria, J. Tao, J. P. Perdew. Comparative assessment of a new nonempirical density functional: Molecules and hydrogen-bonded complexes. *J. Chem. Phys.* **2003**, *119*, 12129–12137.
- [131] E. Baerends, J. Autschbach, A. Bérces, F. Bickelhaupt, C. Bo, P. Boerrigter, L. Cavallo, D. Chong, L. Deng, R. Dickson, D. Ellis, M. van Faassen, L. Fan, T. Fischer, C. F. Guerra, S. van Gisbergen, J. Groeneveld, O. Gritsenko, M. Grüning, F. Harris, P. van den Hoek, C. Jacob, H. Jacobsen, L. Jensen, G. van Kessel, F. Kootstra, E. van Lenthe, D. McCormack, A. Michalak, J. Neugebauer, V. Nicu, V. Osinga, S. Patchkovskii, P. Philipsen, D. Post, C. Pye, W. Ravenek, P. Ros, P. Schipper, G. Schreckenbach, J. Snijders, M. Solà, M. Swart, D. Swerhone, G. te Velde, P. Vernooijs, L. Versluis, L. Visscher, O. Visser, F. Wang, T. Wesolowski, E. van Wezenbeek, G. Wiesenekker, S. Wolff, T. Woo, A. Yakovlev, T. Ziegler, *ADF2007.01, SCM, Theoretical Chemistry, Vrije Universiteit, Amsterdam, The Netherlands*, <http://www.scm.com>.
- [132] G. te Velde, F. Bickelhaupt, S. van Gisbergen, C. F. Guerra, E. Baerends, J. Snijders, T. Ziegler. Chemistry with ADF. *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 931–967.
- [133] C. F. Guerra, J. Snijders, G. te Velde, E. Baerends. Towards an order-N DFT method. *Theor. Chem. Acc.* **1998**, *99*, 391–403.
- [134] E. van Lenthe, E. J. Baerends. Optimized Slater-type basis sets for the elements 1–118. *J. Comput. Chem.* **2003**, *24*, 1142–1156.
- [135] P. M. Boerrigter, G. te Velde, E. Baerends. Three-dimensional Numerical Integration for Electronic Structure Calculations. *Int. J. Quantum Chem.* **1988**, *33*, 87–113.
-

-
- [136] G. te Velde, E. Baerends. Numerical Integration for Polyatomic Systems. *J. Comput. Phys.* **1992**, *99*, 84–98.
- [137] ADF-GUI 2010, SCM, Amsterdam, The Netherlands, <http://www.scm.com>.
- [138] G. Distefano, V. H. Dibeler. Photoionization study of the dimethyl compounds of zinc, cadmium, and mercury. *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1970**, *4*, 59–68.
- [139] I. Antes, G. Frenking. Theoretical Studies of Organometallic Compounds. XIV. Structure and Bonding of the Transition Metal Methyl and Phenyl Compounds MCH_3 and MC_6H_5 ($M = Cu, Ag, Au$) and $M(CH_3)_2$ and $M(C_6H_5)_2$ ($M = Zn, Cd, Hg$). *Organometallics* **1995**, *14*, 4263–4268.
- [140] R. Tonner, G. Heydenrych, G. Frenking. Bonding analysis of *N*-heterocyclic carbene tautomers and phosphine ligands in transition-metal complexes: a theoretical study. *Chem. Asian J.* **2007**, *2*, 1555–1567.
- [141] G. Heydenrych, M. von Hopffgarten, E. Stander, O. Schuster, H. G. Raubenheimer, G. Frenking. The Nature of the Metal-Carbene Bond in Normal and Abnormal Pyridylidene, Quinolyidene and Isoquinolyidene Complexes. (Theoretical Studies of Organometallic Compounds, Part 62.). *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 1892–1904.
- [142] G. Frenking, K. Wichmann, N. Fröhlich, J. Grobe, W. Golla, D. L. Van, B. Krebs, M. Läge. Nature of the Metal–Ligand Bond in $M(CO)_5PX_3$ Complexes ($M = Cr, Mo, W$; $X = H, Me, F, Cl$): Synthesis, Molecular Structure, and Quantum-Chemical Calculations. *Organometallics* **2002**, *21*, 2921–2930.
- [143] C. Massera, G. Frenking. Energy Partitioning Analysis of the Bonding in $L_2TM-C_2H_2$ and $L_2TM-C_2H_4$ ($TM = Ni, Pd, Pt$; $L_2 = (PH_3)_2, (PMe_3)_2, H_2PCH_2PH_2, H_2P(CH_2)_2PH_2$). *Organometallics* **2003**, *22*, 2758–2765.
- [144] M. S. Nechaev, V. M. Rayón, G. Frenking. Energy Partitioning Analysis of the Bonding in Ethylene and Acetylene Complexes of Group 6, 8, and 11 Metals: $(CO)_5TM-C_2H_x$ and $Cl_4TM-C_2H_x$. *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 3134–3142.
- [145] M. A. Ratner, J. W. Moskowitz, S. Topiol. Pseudopotential calculations. 5. Results for Group 2A and 2B dimethyls and chlorides. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2329–2334.
- [146] M. Kaupp, H. Stoll, H. Preuss. Pseudopotential calculations for methyl compounds of zinc and magnesium. *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 1029–1037.
-

- [147] O. P. Charkin, N. M. Klimenko, D. Moran, A. M. Mebel, D. O. Charkin, P. v. R. Schleyer. Theoretical Study of Complexes of Closo-Borane, Alane, and Gallane Anions with Cations of Light Metals Inside and Outside of Icosahedral Clusters $[A_{12}H_{12}^{2-}]$ ($A = B, Al$, and Ga). *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 11594–11602.
- [148] T. Bollermann, M. Molon, C. Gemel, K. Freitag, R. W. Seidel, M. von Hopffgarten, P. Jerabek, G. Frenking, R. A. Fischer. Oligonuclear molecular models of intermetallic phases: A case study on $[Pd_2Zn_6Ga_2(Cp^*)_5(CH_3)_3]$. *submitted*.
- [149] P. Pyykkö, N. Runeberg, F. Mendizabal. Theory of the d^{10} – d^{10} Closed-Shell Attraction: 1. Dimers Near Equilibrium. *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1451–1457.
- [150] P. Pyykkö, F. Mendizabal. Theory of the d^{10} – d^{10} closed-shell attraction. II. Long-distance behaviour and non-additive effects in dimers and trimers of type $(X-Au-L)_n$ ($X=Cl, I, H$; $L=PH_3, PMe_3, N\equiv CH$). *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 1458–1465.
- [151] P. Pyykkö, F. Mendizabal. Theory of d^{10} – d^{10} closed-shell attraction. III. Rings. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 3018–3025.
- [152] P. Pyykkö, T. Tamm. Theory of the d^{10} – d^{10} closed-shell attraction. 4. $X(AuL)_n^{m+}$ centered systems. *Organometallics* **1998**, *17*, 4842–4852.
- [153] J. E. Ellis, K. M. Chi. Highly reduced organometallics. 28. Synthesis, isolation, and characterization of $[K(\text{cryptand } 2.2.2)]_2[Hf(CO)_6]$, the first substance to contain hafnium in a negative oxidation state. Structural characterization of $[K(\text{cryptand } 2.2.2)]_2[M(CO)_6]\cdot\text{pyridine}$ ($M = Ti, Zr$, and Hf). *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6022–6025.
- [154] R. Ercoli, F. Calderazzo, A. Alberola. Synthesis of Vanadium Hexacarbonyl. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 2966–2967.
- [155] F. Calderazzo, U. Englert, G. Pampaloni, G. Pelizzi, R. Zamboni. Studies on carbonyl derivatives of early transition elements. A convenient method for the preparation of the hexacarbonylniobate(1-) anion at atmospheric pressure and room temperature. Crystal and molecular structure of $[M(CO)_6]^-$ ($M = Nb, Ta$) as their bis(triphenylphosphine) nitrogen(1+) derivatives. *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1865–1870.
- [156] W. Hieber, T. Kruck. Über kationische Kohlenoxyd-Komplexe. *Angew. Chem.* **1961**, *73*, 580.
-

-
- [157] W. Hieber, F. Lux, C. Herget. Über Kohlenoxidverbindungen des Technetiums. *Z. Naturforsch. B* **1965**, *20*, 1159–1165.
- [158] B. Bley, H. Willner, F. Aubke. Synthesis and Spectroscopic Characterization of Hexakis(carbonyl)iron(II) Undecafluorodiantimonate(V), $[\text{Fe}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$. *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 158–160.
- [159] C. Wang, B. Bley, G. Balzer-Jollenbeck, A. R. Lewis, S. C. Siu, H. Willner, F. Aubke. New homoleptic metal carbonyl cations: the syntheses, vibrational and ^{13}C MAS NMR spectra of hexacarbonyl-ruthenium(II) and -osmium(II) undecafluorodiantimonate(V), $[\text{Ru}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$ and $[\text{Os}(\text{CO})_6][\text{Sb}_2\text{F}_{11}]_2$. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 2071–2072.
- [160] C. Bach, H. Willner, F. Aubke, C. Wang, S. J. Rettig, J. Trotter. Cationic Iridium(III) Carbonyl Complexes: $[\text{Ir}(\text{CO})_6]^{3+}$ and $[\text{Ir}(\text{CO})_5\text{Cl}]^{2+}$. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, *35*, 1974–1976; *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2104–2106.
- [161] H. Willner, F. Aubke. Homoleptic Metal Carbonyl Cations of the Electron-Rich Metals: Their Generation in Superacid Media Together with Their Spectroscopic and Structural Characterization. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 2402–2425; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 2506–2530.
- [162] A. Diefenbach, F. M. Bickelhaupt, G. Frenking. The Nature of the Transition Metal-Carbonyl Bond and the Question about the Valence Orbitals of Transition Metals. A Bond-Energy Decomposition Analysis of $\text{TM}(\text{CO})_6^q$ ($\text{TM}^q = \text{Hf}^{2-}, \text{Ta}^-, \text{W}, \text{Re}^+, \text{Os}^{2+}, \text{Ir}^{3+}$). *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6449–6458.
- [163] H.-J. Zhai, J. Li, L.-S. Wang. Icosahedral gold cage clusters: $\text{M}@\text{Au}_{12}^-$ ($\text{M} = \text{V}, \text{Nb}, \text{and Ta}$). *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 8369–8374.
- [164] H. Zabrodsky, S. Peleg, D. Avnir. Continuous symmetry measures. *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7843–7851.
- [165] H. Zabrodsky, S. Peleg, D. Avnir. Continuous symmetry measures. 2. Symmetry groups and the tetrahedron. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8278–8289.
- [166] M. Pinsky, D. Avnir. Continuous Symmetry Measures. 5. The Classical Polyhedra. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 5575–5582.
- [167] M. Molon, C. Gemel, M. von Hopffgarten, G. Frenking, R. A. Fischer. Molecular Home Rothery Compounds $[\text{M}(\text{ZnR})_n]$ and $[\text{M}(\text{ZnR})_a(\text{GaR})_b]$ ($a+2b = n \geq 8$): Re-
-

- lations of Coordination Polyhedra and Electronic Structure. *Inorg. Chem.* **2011**, ASAP, doi:10.1021/ic200800e.
- [168] T. Cadenbach, C. Gemel, R. Schmid, M. Halbherr, K. Yussenko, M. Cokoja, R. Fischer. Substituent-Free Gallium by Hydrogenolysis of Coordinated GaCp*: Synthesis and Structure of Highly Fluxional [Ru₂(Ga)(GaCp*)₇(H)₃]. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3872–3876; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3930–3934.
- [169] J. Uddin, G. Frenking. Energy Analysis of Metal-Ligand Bonding in Transition Metal Complexes with Terminal Group-13 Diyl Ligands (CO)₄Fe-ER, Fe(EMe)₅ and Ni(EMe)₄ (E = B-Tl; R = Cp, N(SiH₃)₂, Ph, Me) Reveals Significant π Bonding in Homoleptical Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1683–1693.
- [170] A. L. Allred, E. G. Rochow. A scale of electronegativity based on electrostatic force. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *5*, 264–268.
- [171] J. C. Slater. Atomic Shielding Constants. *Phys. Rev.* **1930**, *36*, 57–64.
- [172] P. Pyykkö, M. Atsumi. Molecular Single-Bond Covalent Radii for Elements 1–118. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 186–197.
- [173] P. Pyykkö, M. Atsumi. Molecular Double-Bond Covalent Radii for Elements Li–E112. *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 12770–12779.
- [174] P. Pyykkö, S. Riedel, M. Patzschke. Triple-Bond Covalent Radii. *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 3511–3520.
- [175] A. Krapp, F. M. Bickelhaupt, G. Frenking. Orbital overlap and chemical bonding. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 9196–9216.
- [176] F. M. Bickelhaupt, E. J. Baerends. Kohn-Sham Density Functional Theory: Predicting and Understanding Chemistry; in: *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 15. K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd (Eds.), Wiley-VCH, Weinheim, **2000**, pp. 1–86.
- [177] M. Lein, G. Frenking. The Nature of the Chemical Bond in the Light of an Energy Decomposition Analysis; in: *Theory and Applications of Computational Chemistry: The First 40 Years*. C. E. Dykstra, G. Frenking, K. S. Kim, G. E. Scuseria (Eds.), Elsevier, Amsterdam, **2005**, pp. 291–372.
- [178] M. von Hopffgarten, G. Frenking. Energy Decomposition Analysis. *WIREs Comput. Mol. Sci.*, doi:10.1002/wcms.71.
-

-
- [179] T. Bollermann, T. Cadenbach, C. Gemel, K. Freitag, M. Molon, V. Gwildies, R. A. Fischer. Homoleptic Hexa and Penta Gallylene Coordinated Complexes of Molybdenum and Rhodium. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 5808–5814.
- [180] Q. Luo, Q.-S. Li, Z. H. Yu, Y. Xie, R. B. King, H. F. Schaefer. Bonding of Seven Carbonyl Groups to a Single Metal Atom: Theoretical Study of $M(CO)_n$ ($M = Ti, Zr, Hf; n = 7, 6, 5, 4$). *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 7756–7765.
- [181] M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler. On the Nature of the Agostic Bond between Metal Centers and β -Hydrogen Atoms in Alkyl Complexes. An Analysis Based on the Extended Transition State Method and the Natural Orbitals for Chemical Valence Scheme (ETS-NOCV). *Organometallics* **2009**, *28*, 3727–3733.
- [182] R. Kurczab, M. P. Mitoraj, A. Michalak, T. Ziegler. Theoretical Analysis of the Resonance Assisted Hydrogen Bond Based on the Combined Extended Transition State Method and Natural Orbitals for Chemical Valence Scheme. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 858–8590.
- [183] H. V. R. Dias, C. Dash, M. Yousufuddin, M. A. Celik, G. Frenking. Cationic Gold Carbonyl Complex on a Phosphine Support. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4253–4255.
- [184] E. Broclawik, J. Załucka, P. Kozyra, M. Mitoraj, J. Datka. New Insights into Charge Flow Processes and Their Impact on the Activation of Ethene and Ethyne by Cu(I) and Ag(I) Sites in MFI. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 9808–9816.
- [185] P. Rejmak, M. Mitoraj, E. Broclawik. Electronic view on ethene adsorption in Cu(I) exchanged zeolites. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 2321–2330.
- [186] M. P. Mitoraj, A. Michalak. Multiple Boron–Boron Bonds in Neutral Molecules: An Insight from the Extended Transition State Method and the Natural Orbitals for Chemical Valence Scheme. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2168–2174.
- [187] I. Fernández, G. Frenking. Direct estimate of the strength of conjugation and hyperconjugation by the energy decomposition analysis method. *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 3617–3629.
- [188] M. von Hopffgarten, G. Frenking. Building a Bridge Between Coordination Compounds and Clusters: Bonding Analysis of the Icosahedral Molecules $[M(ER)_{12}]$ ($M = Cr, Mo, W; E = Zn, Cd, Hg$). *J. Phys. Chem. A*, doi:10.1021/jp2038762.
- [189] V. M. Rayón, G. Frenking. Bis(benzene)chromium Is a δ -Bonded Molecule and Ferrocene Is a π -Bonded Molecule. *Organometallics* **2003**, *22*, 3304–3308.
-

- [190] R. Tonner und M. Raupach, *persönliche Mitteilung*, **2011**.
- [191] H. J. Berthold, G. Groh. Preparation of Tertramethylzirconium, $\text{Zr}(\text{CH}_3)_4$. *Angew. Chem. Int. Ed.* **1966**, 5, 516; *Angew. Chem.* **1966**, 78, 495.
- [192] W. E. Hunter, D. C. Hrnčir, R. V. Bynum, R. A. Penttilä, J. L. Atwood. The search for dimethylzirconocene. Crystal structures of dimethylzirconocene, dimethylhafnocene, chloromethylzirconocene, and $(\mu\text{-oxo})\text{bis}(\text{methylzirconocene})$. *Organometallics* **1983**, 2, 750–755.
- [193] K. Freitag, Vortrag an der Philipps-Universität Marburg am 17.06.2011.
- [194] P. H. M. Budzelaar, A. A. H. Van der Zeijden, J. Boersma, G. J. M. Van der Kerk, A. L. Spek, A. J. M. Duisenberg. Tantalum-zinc compounds - structure of $(\text{CH}_3\text{C}_5\text{H}_4)_2\text{TaH}(\text{ZnC}_5\text{H}_5)_2$. *Organometallics* **1984**, 3, 159–163.
- [195] A. Puls, Vortrag an der Philipps-Universität Marburg am 17.06.2011.
- [196] I. Resa, E. Carmona, E. Gutierrez-Puebla, A. Monge. Decamethyldizincocene, a Stable Compound of $\text{Zn}(\text{I})$ with a Zn-Zn Bond. *Science* **2004**, 305, 1136–1138.
- [197] T. Bollermann, K. Freitag, C. Gemel, M. Molon, R. W. Seidel, M. von Hopffgarten, P. Jerabek, G. Frenking, R. A. Fischer. The rich chemistry of $[\text{Zn}_2\text{Cp}^*_2]$: Trapping three different types of zinc ligands in the unusual PdZn_7 complex $[\text{Pd}(\text{ZnCp}^*)_4(\text{ZnMe})_2(\text{Zn}\{\text{tmeda}\})]$. *Inorg. Chem.* doi:10.1021/ic201701r.
- [198] M. Molon, Vortrag an der Philipps-Universität Marburg am 17.06.2011.
- [199] M. P. Johansson, P. Pyykkö. $\text{WAu}_{12}(\text{CO})_{12}$? *Chem. Commun.* **2010**, 46, 3762–3764.
- [200] J. Li, Y.-X. Qiu, S.-G. Wang. Metal-Phosphorus Bonding in Complex $\text{W@Au}_{12}\text{PX}_3$ ($\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{Me}, \text{OMe}$) and $[\text{M@Au}_{12}]^q\text{PH}_3$ ($\text{M}^q = \text{Hf}^{2-}, \text{Ta}^-, \text{W}, \text{Re}^+, \text{Os}^{2+}, \text{Ir}^{3+}, \text{Pt}^{4+}, \text{Au}^{5+}$): Relativistic DFT Investigations. *J. Phys. Chem. A* **2009**, 113, 1646–1652.
- [201] N. Takagi, A. Krapp, G. Frenking. Bonding Analysis of Metal–Metal Multiple Bonds in $\text{R}_3\text{M}–\text{M}'\text{R}_3$ ($\text{M}, \text{M}' = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{R} = \text{Cl}, \text{NMe}_2$). *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 819–826.
- [202] A. Krapp, G. Frenking. Chemical bonding in “early–late” transition metal complexes $[(\text{H}_2\text{N})_3\text{M}–\text{M}'(\text{CO})_4]$ ($\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}, \text{Hf}$; $\text{M}' = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$). *Theor. Chem. Acc.* **2010**, 127, 141–148.
-

-
- [203] K. K. Pandey, G. Frenking. The Nature of the ME Bond: Theoretical Investigation of the Molecules $[(RO)_3M\equiv E]$ ($M = Mo, W$; $E = N, P, As, Sb, Bi$; $R = H, Me$) and $[(Me_3CO)_3Mo\equiv P]$. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4388–4395.
- [204] G. F. Caramori, G. Frenking. Analysis of the metal–ligand bonds in $[Mo(X)(NH_2)_3]$ ($X = P, N, PO$, and NO), $[Mo(CO)_5(NO)]^+$, and $[Mo(CO)_5(PO)]^+$. *Theor. Chem. Acc.* **2008**, 120, 351–361.
-

A Anhang

Tabelle A.1: Ergebnisse der EDA von $[M(EH)_{12}]$ ($M = \text{Cr, Mo, W}$; $E = \text{Zn, Cd, Hg}$). Die Fragmente sind $M(d^5s^1)$ und $(EH)_{12} (a_g^1 h_g^5)$ in I_h -Symmetrie. Berechnet mit BP86/TZ2P+. Energien in kcal/mol.

	Cr + (ZnH) ₁₂		Mo + (ZnH) ₁₂		W + (ZnH) ₁₂	
ΔE_{int}	-277.5		-348.8		-391.0	
ΔE_{Pauli}	495.0		594.5		606.4	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-452.6	(58.6%)	-540.1	(57.2%)	-581.0	(58.3%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-319.9	(41.4%)	-403.2	(42.8%)	-416.4	(41.8%)
$\Delta E(a_g)^{[b]}$	-107.4	(33.6%)	-96.4	(23.9%)	-86.7	(20.9%)
$\Delta E(h_g)^{[b]}$	-197.6	(61.8%)	-288.0	(71.5%)	-307.7	(74.0%)
$\Delta E(t_{1u})^{[b]}$	-14.8	(4.6%)	-18.3	(4.5%)	-21.5	(5.2%)
	Cr + (CdH) ₁₂		Mo + (CdH) ₁₂		W + (CdH) ₁₂	
ΔE_{int}	-233.3		-307.9		-343.7	
ΔE_{Pauli}	412.4		514.1		520.2	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-406.1	(62.9%)	-492.5	(59.9%)	-520.5	(60.2%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-239.5	(37.1%)	-329.6	(40.1%)	-343.5	(39.8%)
$\Delta E(a_g)^{[b]}$	-87.7	(36.6%)	-85.1	(25.9%)	-75.2	(21.9%)
$\Delta E(h_g)^{[b]}$	-135.3	(56.5%)	-227.2	(69.0%)	-245.2	(71.5%)
$\Delta E(t_{1u})^{[b]}$	-16.4	(6.9%)	-16.9	(5.1%)	-22.7	(6.6%)
	Cr + (HgH) ₁₂		Mo + (HgH) ₁₂		W + (HgH) ₁₂	
ΔE_{int}	-253.5		-328.7		-356.1	
ΔE_{Pauli}	457.5		567.5		574.2	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-450.0	(63.3%)	-539.3	(60.2%)	-564.5	(60.1%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-261.0	(37.7%)	-356.8	(39.8%)	-374.7	(39.9%)
$\Delta E(a_g)^{[b]}$	-91.7	(35.2%)	-89.7	(25.2%)	-78.8	(21.1%)
$\Delta E(h_g)^{[b]}$	-150.9	(57.8%)	-247.1	(69.4%)	-269.6	(72.1%)
$\Delta E(t_{1u})^{[b]}$	-18.2	(7.0%)	-19.5	(5.5%)	-25.7	(6.9%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

Tabelle A.2: Ergebnisse der EDA von $M(EH)_8$ ($M = Ni, Pd, Pt$; $E = Zn, Cd, Hg$) in D_{4d} -Symmetrie. Die Fragmente wurden in den Zuständen $M(ns^0 (n-1)d^{10})$ und $(EH)_8$ (1A_1) gerechnet. Berechnet mit BP86/TZ2P+. Energien in kcal/mol.

	Ni + (ZnH) ₈		Pd + (ZnH) ₈		Pt + (ZnH) ₈	
ΔE_{int}	-246.3		-201.2		-279.0	
ΔE_{Pauli}	208.1		402.4		486.0	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-310.8	(68.4%)	-467.7	(77.5%)	-583.4	(76.3%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-143.6	(31.6%)	-135.8	(22.5%)	-181.6	(23.7%)
$\Delta E(a_1) (s, d_{z^2})^{[b]}$	-23.4	(16.3%)	-21.7	(16.0%)	-43.8	(24.1%)
$\Delta E(a_2)^{[b]}$	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)
$\Delta E(b_1)^{[b]}$	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)
$\Delta E(b_2) (p_z)^{[b]}$	-5.9	(4.1%)	-5.4	(4.0%)	-8.2	(4.5%)
$\Delta E(e_1) (p_x, p_y)^{[b]}$	-12.0	(8.3%)	-11.0	(8.1%)	-16.7	(9.2%)
$\Delta E(e_2) (d_{xy}, d_{x^2-y^2})^{[b]}$	-46.5	(32.4%)	-43.6	(32.1%)	-51.2	(28.2%)
$\Delta E(e_3) (d_{xz}, d_{yz})^{[b]}$	-55.8	(38.9%)	-54.1	(39.8%)	-61.7	(34.0%)
	Ni + (CdH) ₈		Pd + (CdH) ₈		Pt + (CdH) ₈	
ΔE_{int}	-218.2		-179.7		-249.1	
ΔE_{Pauli}	273.5		344.1		413.1	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-355.1	(72.2%)	-404.7	(77.3%)	-498.5	(75.3%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-136.7	(27.8%)	-119.2	(22.8%)	-163.8	(24.7%)
$\Delta E(a_1) (s, d_{z^2})^{[b]}$	-22.5	(16.5%)	-20.5	(17.2%)	-42.9	(26.2%)
$\Delta E(a_2)^{[b]}$	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)
$\Delta E(b_1)^{[b]}$	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)
$\Delta E(b_2) (p_z)^{[b]}$	-6.5	(4.8%)	-5.6	(4.7%)	-8.2	(5.0%)
$\Delta E(e_1) (p_x, p_y)^{[b]}$	-13.0	(9.5%)	-11.2	(9.4%)	-16.5	(10.1%)
$\Delta E(e_2) (d_{xy}, d_{x^2-y^2})^{[b]}$	-43.7	(31.9%)	-35.8	(30.1%)	-42.7	(26.1%)
$\Delta E(e_3) (d_{xz}, d_{yz})^{[b]}$	-51.0	(37.3%)	-46.0	(38.6%)	-53.5	(32.7%)
	Ni + (HgH) ₈		Pd + (HgH) ₈		Pt + (HgH) ₈	
ΔE_{int}	-226.0		-185.3		-254.1	
ΔE_{Pauli}	312.1		368.3		438.9	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-373.7	(69.5%)	-408.9	(73.9%)	-500.0	(72.2%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-164.4	(30.6%)	-144.7	(26.1%)	-193.0	(27.9%)
$\Delta E(a_1) (s, d_{z^2})^{[b]}$	-19.5	(11.8%)	-19.9	(13.8%)	-42.1	(21.8%)
$\Delta E(a_2)^{[b]}$	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)	-0.1	(0.0%)
$\Delta E(b_1)^{[b]}$	0.0	(0.0%)	-0.1	(0.0%)	-0.1	(0.0%)
$\Delta E(b_2) (p_z)^{[b]}$	-6.7	(4.1%)	-6.2	(4.3%)	-8.8	(4.5%)
$\Delta E(e_1) (p_x, p_y)^{[b]}$	-13.5	(8.2%)	-12.3	(8.5%)	-18.0	(9.3%)
$\Delta E(e_2) (d_{xy}, d_{x^2-y^2})^{[b]}$	-51.4	(31.3%)	-43.2	(29.9%)	-51.9	(26.9%)
$\Delta E(e_3) (d_{xz}, d_{yz})^{[b]}$	-73.3	(44.6%)	-63.1	(43.6%)	-72.2	(37.4%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

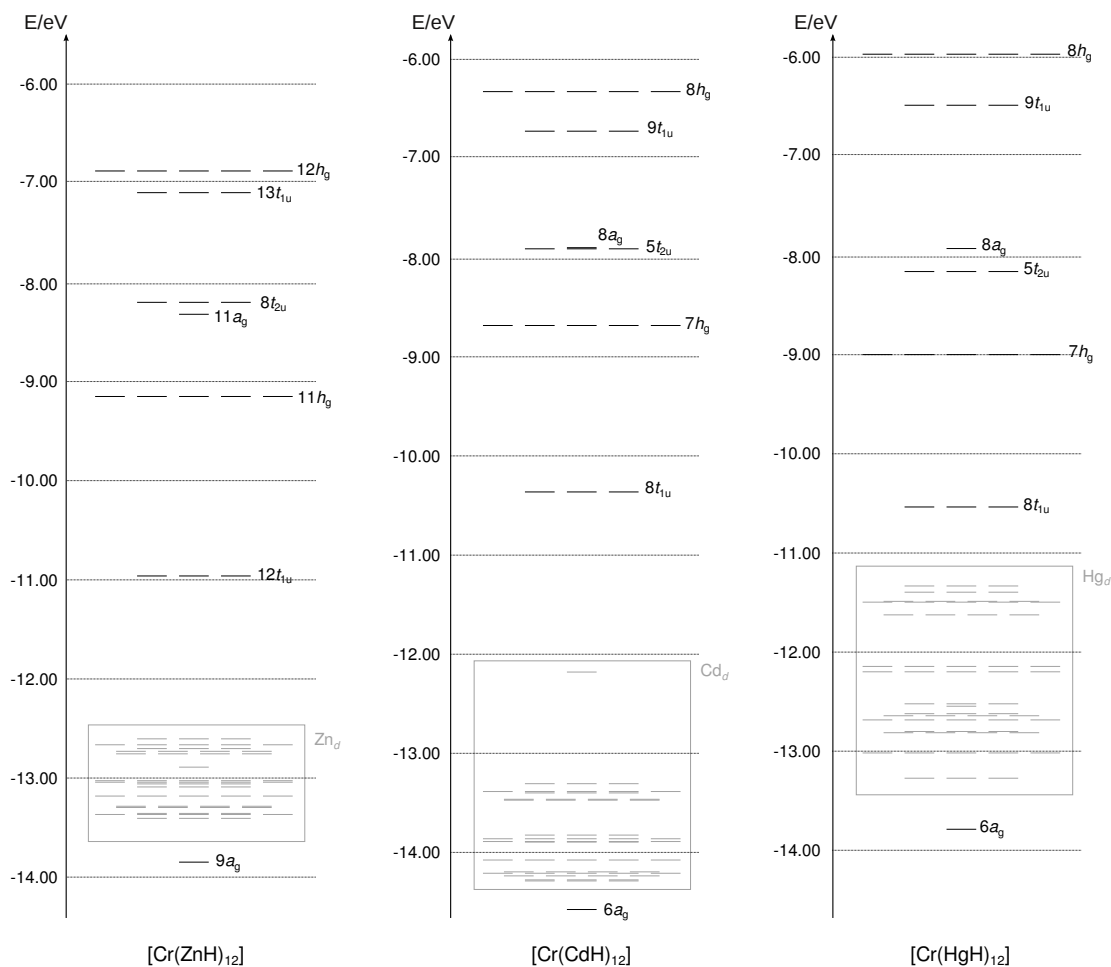


Abbildung A.1: Energielevels der besetzten Valenzorbitale der Ikosaeder $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{E} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$). Berechnet mit BP86/TZVPP.

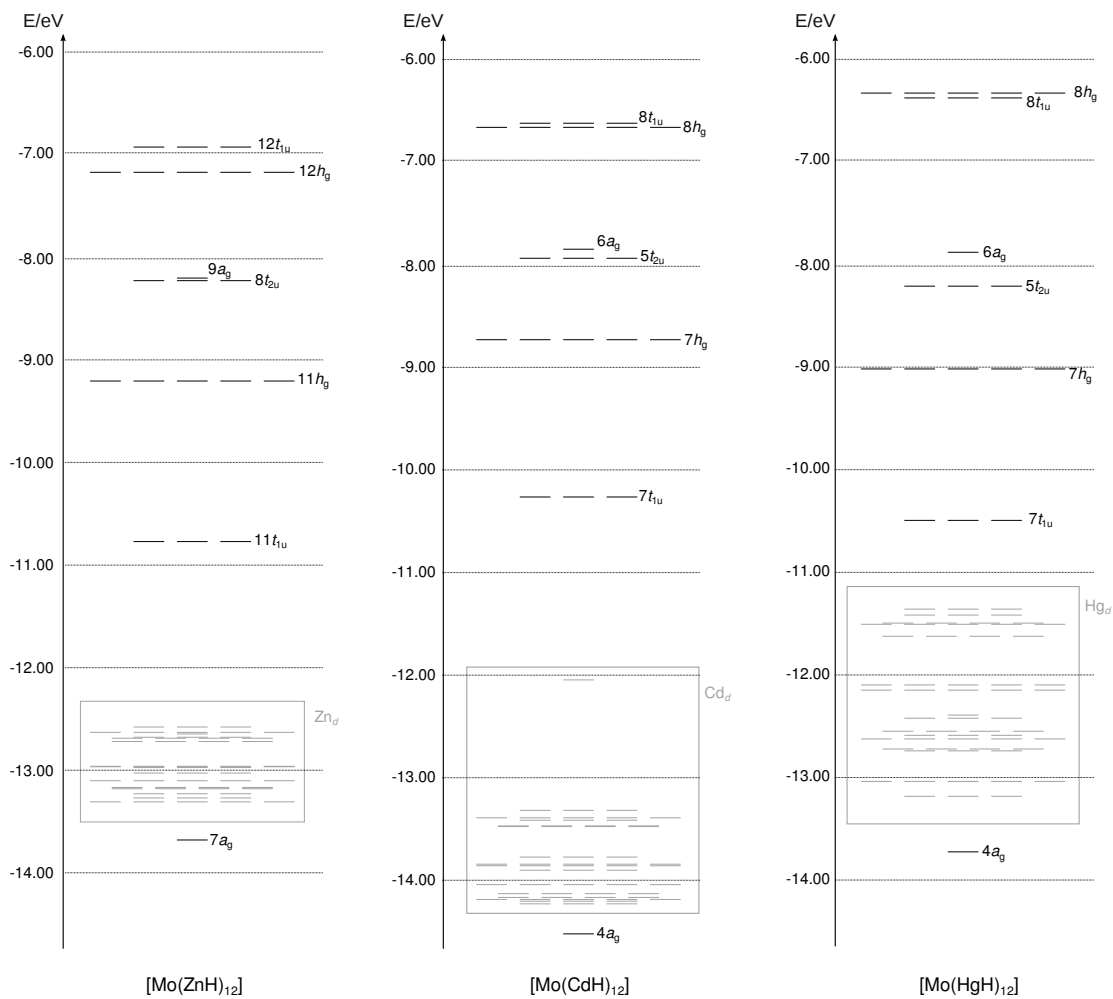


Abbildung A.1: (Fortsetzung) Energielevels der besetzten Valenzorbitale der Ikosaeder $[\text{M}(\text{EH})_{12}]$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$; $\text{E} = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Hg}$). Berechnet mit BP86/TZVPP.

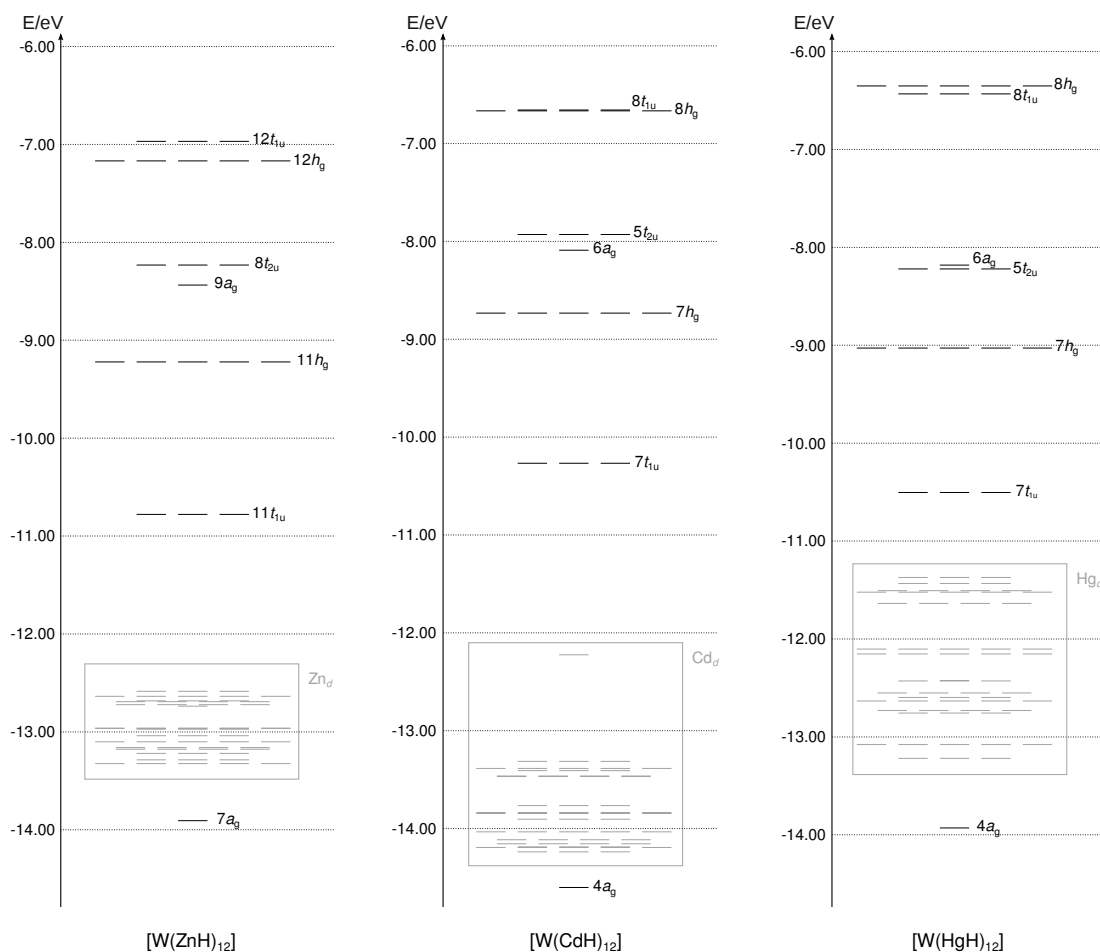


Abbildung A.1: (Fortsetzung) Energielevels der besetzten Valenzorbitale der Ikosaeder $[M(EH)_{12}]$ ($M = Cr, Mo, W$; $E = Zn, Cd, Hg$). Berechnet mit BP86/TZVPP.

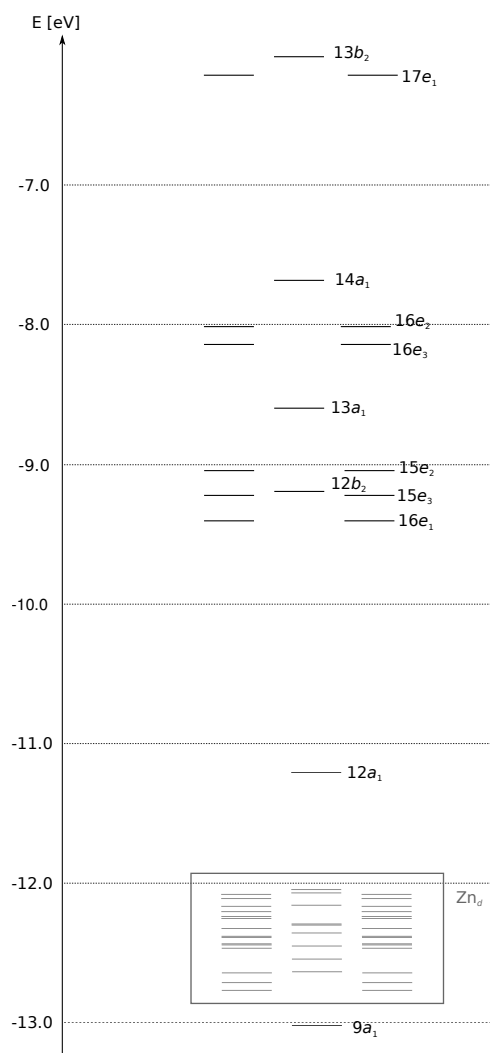


Abbildung A.2: Energielevels der besetzten Valenzorbitale von [Pd(ZnH)₈]. Berechnet mit BP86/TZVPP.

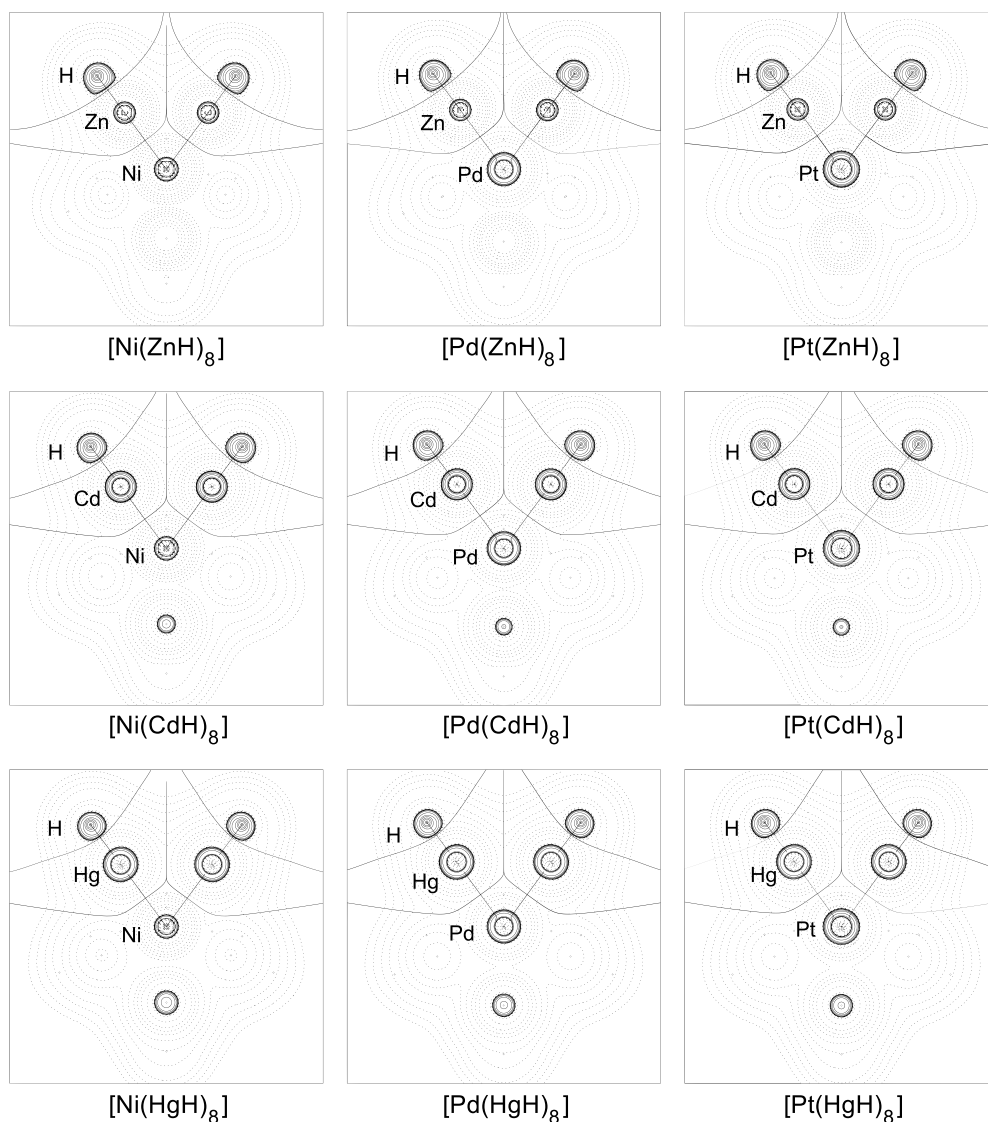


Abbildung A.3: Konturliniendiagramme der Laplace-Verteilungen $\nabla^2\rho$ aller $[M(EH)_8]$. Dargestellt ist die Laplace-Verteilung der Elektronendichte $\nabla^2\rho$. Durchgezogene Linien zeigen Bereiche mit $\nabla^2\rho < 0$, gestrichelte Linien mit $\nabla^2\rho > 0$. Durchgezogene Linien, die Atomkerne miteinander verbinden, stellen Bindungspfade dar, senkrecht dazu sind die Schnittstrecken der Nullflussflächen mit der betrachtete Ebene. Bindungskritische Punkte sind die Schnittpunkte der Bindungspfade mit den Nullflussflächen

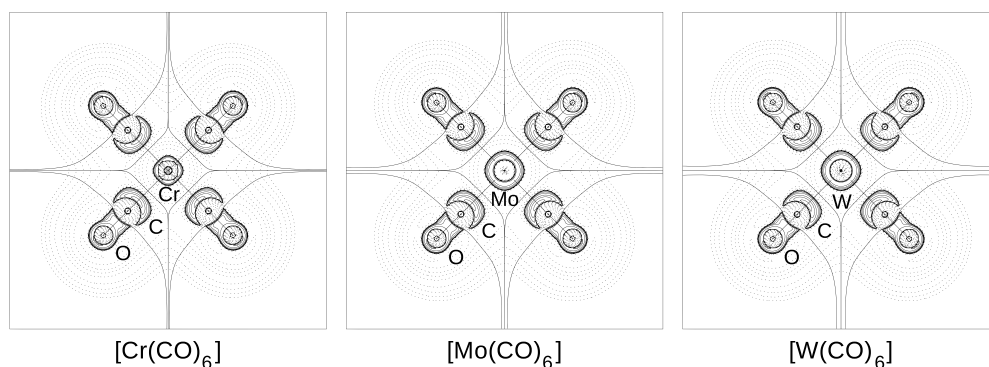


Abbildung A.4: Laplace-Verteilungen $\nabla^2\rho$ und molekulare Graphen von $[M(CO)_6]$ ($M = Cr, Mo, W$). Durchgezogene Linien zeigen Bereiche mit $\nabla^2\rho < 0$, gestrichelte Linien mit $\nabla^2\rho > 0$. Durchgezogene Linien, die Atomkerne miteinander verbinden, stellen Bindungspfade dar, senkrecht dazu sind die Schnittstrecken der Nullflussflächen mit der betrachteten Ebene.

Tabelle A.3: Geometriedaten der D_{3h} -symmetrischen lokalen Minima von $M(EH)_9$. Abstände in Å. Frequenzrechnungen wurden nur auf dem RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau durchgeführt (alle $i = 0$).

$M(EH)_9$	Methode	d(M-E)	d(M-E')	d(E-E)	d(E'-E')	d(E-E')	d(E-H)
Co(ZnH) ₉	RI-BP86/def2-TZVPP	2.400	2.433	2.915	4.214	2.752	1.553
	BP86/TZ2P+	2.395	2.427	2.911	4.204	2.747	1.544
Rh(ZnH) ₉	RI-BP86/def2-TZVPP	2.497	2.516	3.044	4.357	2.853	1.553
	BP86/TZ2P+	2.492	2.509	3.036	4.345	2.848	1.543
Ir(ZnH) ₉	RI-BP86/def2-TZVPP	2.515	2.530	3.070	4.381	2.871	1.549
	BP86/TZ2P+	2.511	2.521	3.061	4.366	2.864	1.540
Co(CdH) ₉	RI-BP86/def2-TZVPP	2.621	2.684	3.188	4.648	3.022	1.701
	BP86/TZ2P+	2.608	2.666	3.174	4.618	3.004	1.699
Rh(CdH) ₉	RI-BP86/def2-TZVPP	2.701	2.741	3.292	4.747	3.098	1.701
	BP86/TZ2P+	2.692	2.728	3.279	4.725	3.086	1.699
Ir(CdH) ₉	RI-BP86/def2-TZVPP	2.717	2.747	3.314	4.758	3.110	1.696
	BP86/TZ2P+	2.709	2.734	3.303	4.735	3.098	1.694
Co(HgH) ₉	RI-BP86/def2-TZVPP	2.642	2.696	3.219	4.670	3.039	1.676-1.677
	BP86/TZ2P+	2.634	2.683	3.198	4.647	3.030	1.678-1.680
Rh(HgH) ₉	RI-BP86/def2-TZVPP	2.723	2.756	3.320	4.773	3.119	1.673-1.675
	BP86/TZ2P+	2.718	2.747	3.304	4.758	3.114	1.676-1.677
Ir(HgH) ₉	RI-BP86/def2-TZVPP	2.739	2.763	3.343	4.786	3.131	1.668-1.670
	BP86/TZ2P+	2.732	2.754	3.325	4.770	3.125	1.670-1.673

Tabelle A.4: Geometriedaten der D_{4d} -symmetrischen lokalen Minima von $M(EH)_{10}$. Abstände in Å. Frequenzrechnungen wurden nur auf dem RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau durchgeführt (alle $i = 0$).

$M(EH)_{10}$	Methode	d(M-E)	d(M-E*)	d(E-E*)	d(E-E)	d(E-E')	d(E-H)
Fe(ZnH) ₁₀	RI-BP86/def2-TZVPP	2.454	2.537	2.660	3.128	2.715	1.552-1.553
	BP86/TZ2P+	2.455	2.528	2.659	3.133	2.710	1.543-1.544
Ru(ZnH) ₁₀	RI-BP86/def2-TZVPP	2.541	2.584	2.740	3.248	2.798	1.552
	BP86/TZ2P+	2.542	2.578	2.739	3.249	2.797	1.543
Os(ZnH) ₁₀	RI-BP86/def2-TZVPP	2.562	2.598	2.760	3.274	2.819	1.549
	BP86/TZ2P+	2.558	2.588	2.755	3.271	2.810	1.540
Fe(CdH) ₁₀	BP86/def2-TZVPP	2.692	2.840	2.944	3.428	2.987	1.700-1.702
	BP86/TZ2P+	2.680	2.814	2.926	3.415	2.969	1.698-1.700
Ru(CdH) ₁₀	RI-BP86/def2-TZVPP	2.762	2.834	2.991	3.529	3.043	1.698-1.700
	BP86/TZ2P+	2.754	2.822	2.981	3.519	3.033	1.697-1.698
Os(CdH) ₁₀	RI-BP86/def2-TZVPP	2.777	2.840	3.004	3.549	3.056	1.695-1.696
	BP86/TZ2P+	2.768	2.823	2.991	3.537	3.043	1.694
Fe(HgH) ₁₀	RI-BP86/def2-TZVPP	2.719	2.831	2.966	3.473	2.998	1.675-1.678
	BP86/TZ2P+	2.710	2.822	2.955	3.461	2.989	1.678-1.681
Ru(HgH) ₁₀	RI-BP86/def2-TZVPP	2.785	2.845	3.017	3.564	3.056	1.673-1.675
	BP86/TZ2P+	2.782	2.838	3.013	3.560	3.052	1.676-1.677
Os(HgH) ₁₀	RI-BP86/def2-TZVPP	2.799	2.853	3.029	3.582	3.070	1.669-1.671
	BP86/TZ2P+	2.791	2.842	3.020	3.572	3.062	1.672-1.674

Tabelle A.5: Geometriedaten der C_{5v} -symmetrischen Strukturen von $M(EH)_{11}$. Abstände in Å. Frequenzrechnungen wurden nur auf dem RI-BP86/def2-TZVPP-Niveau durchgeführt. Imaginäre Moden in cm^{-1} .

$M(EH)_{11}$	Methode	d(M-E)	d(M-E*)	d(M-E')	d(E-E)	d(E'-E')	d(E-E')	d(E'-E*)	d(E-H)	i
$Mn(ZnH)_{11}$	RI-BP86/def2-TZVPP	2.588	2.526	2.509	2.549	2.726	2.790	2.764	1.552-1.555	0
	BP86/TZ2P+	2.586	2.530	2.512	2.548	2.728	2.791	2.766	1.544-1.546	n.c.
$Tc(ZnH)_{11}$	RI-BP86/def2-TZVPP	2.647	2.606	2.584	2.602	2.812	2.870	2.849	1.551-1.553	0
	BP86/TZ2P+	2.647	2.611	2.591	2.604	2.815	2.876	2.851	1.543-1.545	n.c.
$Re(ZnH)_{11}$	RI-BP86/def2-TZVPP	2.658	2.624	2.603	2.612	2.829	2.888	2.866	1.549-1.550	0
	BP86/TZ2P+	2.651	2.622	2.602	2.605	2.825	2.889	2.861	1.540-1.542	n.c.
$Mn(CdH)_{11}$	RI-BP86/def2-TZVPP	2.873	2.786	2.767	2.830	3.008	3.083	3.052	1.700-1.704	e (-12.1)
	BP86/TZ2P+	2.857	2.771	2.753	2.814	2.993	3.067	3.037	1.699-1.702	n.c.
$Tc(CdH)_{11}$	RI-BP86/def2-TZVPP	2.902	2.841	2.820	2.857	3.066	3.133	3.109	1.699-1.701	0
	BP86/TZ2P+	2.891	2.832	2.813	2.845	3.054	3.124	3.098	1.697-1.699	n.c.
$Re(CdH)_{11}$	RI-BP86/def2-TZVPP	2.906	2.853	2.830	2.860	3.078	3.144	3.119	1.695-1.698	0
	BP86/TZ2P+	2.891	2.840	2.819	2.844	3.062	3.132	3.103	1.693-1.696	n.c.
$Mn(HgH)_{11}$	RI-BP86/def2-TZVPP	2.894	2.808	2.784	2.845	3.032	3.113	3.074	1.676-1.681	s(-5.5)
	BP86/TZ2P+	2.882	2.801	2.774	2.839	3.022	3.062	3.097	1.680-1.684	n.c.
$Tc(HgH)_{11}$	RI-BP86/def2-TZVPP	2.924	2.860	2.833	2.872	3.087	3.162	3.127	1.673-1.677	0
	BP86/TZ2P+	2.916	2.858	2.830	2.871	3.081	3.153	3.119	1.676-1.680	n.c.
$Re(HgH)_{11}$	RI-BP86/def2-TZVPP	2.927	2.872	2.845	2.875	3.097	3.172	3.136	1.670-1.673	0
	BP86/TZ2P+	2.916	2.863	2.836	2.869	3.087	3.157	3.126	1.673-1.676	n.c.

Tabelle A.6: Ergebnisse der EDA von $[M(EH)_{11}]$. Die Fragmente sind $M^+(d^5 s^1)$ und $(EH)_{11}^-$ in C_{5v} -Symmetrie. Berechnet mit BP86/TZ2P+. Energien in kcal/mol.

	$Mn^+ + (ZnH)_{11}^-$		$Tc^+ + (ZnH)_{11}^-$		$Re^+ + (ZnH)_{11}^-$	
ΔE_{int}	-356.7		-459.8		-488.6	
ΔE_{Pauli}	345.4		460.0		484.8	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-296.7	(41.7%)	-389.4	(42.3%)	-428.7	(44.0%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-414.4	(53.3%)	-530.4	(57.7%)	-544.7	(56.0%)
$\Delta E(a_1) (s, p_z, d_{z^2})^{[b]}$	-151.9	(36.7%)	-169.8	(32.0%)	-169.6	(31.1%)
$\Delta E(a_2)^{[b]}$	-0.2	(0.1%)	-0.2	(<0.1%)	-0.2	(<0.1%)
$\Delta E(e_1) (p_x, p_y, d_{xz}, d_{yz})^{[b]}$	-151.0	(36.4%)	-195.9	(36.9%)	-205.8	(37.8%)
$\Delta E(e_2) (d_{x^2-y^2}, d_{xy})^{[b]}$	-111.4	(26.9%)	-164.4	(31.0%)	-169.0	(31.0%)
	$Mn^+ + (CdH)_{11}^-$		$Tc^+ + (CdH)_{11}^-$		$Re^+ + (CdH)_{11}^-$	
ΔE_{int}	-320.8		-415.8		-439.0	
ΔE_{Pauli}	255.4		362.3		380.6	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-258.6	(44.9%)	-343.3	(44.1%)	-371.8	(45.4%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-317.8	(55.1%)	-434.8	(55.9%)	-447.7	(54.6%)
$\Delta E(a_1) (s, p_z, d_{z^2})^{[b]}$	-120.4	(37.9%)	-141.0	(32.4%)	-141.5	(31.6%)
$\Delta E(a_2)^{[b]}$	-0.2	(0.1%)	-0.2	(0.1%)	-0.2	(0.1%)
$\Delta E(e_1) (p_x, p_y, d_{xz}, d_{yz})^{[b]}$	-115.9	(36.5%)	-161.0	(37.0%)	-169.9	(38.0%)
$\Delta E(e_2) (d_{x^2-y^2}, d_{xy})^{[b]}$	-81.3	(25.6%)	-137.7	(30.6%)	-136.1	(30.4%)
	$Mn^+ + (HgH)_{11}^-$		$Tc^+ + (HgH)_{11}^-$		$Re^+ + (HgH)_{11}^-$	
ΔE_{int}	-348.4		-442.4		-465.8	
ΔE_{Pauli}	252.9		364.8		382.1	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-270.5	(45.0%)	-356.6	(44.2%)	-380.6	(44.9%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-330.8	(55.0%)	-450.6	(55.8%)	-467.3	(55.1%)
$\Delta E(a_1) (s, p_z, d_{z^2})^{[b]}$	-128.6	(38.9%)	-148.9	(33.1%)	-148.7	(31.8%)
$\Delta E(a_2)^{[b]}$	-0.3	(0.1%)	-0.4	(0.1%)	-0.5	(0.1%)
$\Delta E(e_1) (p_x, p_y, d_{xz}, d_{yz})^{[b]}$	-116.3	(35.2%)	-163.6	(36.3%)	-175.1	(37.5%)
$\Delta E(e_2) (d_{x^2-y^2}, d_{xy})^{[b]}$	-85.6	(25.9%)	-137.7	(30.6%)	-143.1	(30.6%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

Tabelle A.7: Ergebnisse der EDA von $[M(EH)_{10}]$. Die Fragmente sind $M(s^0d^8)^{[a]}$ und $(EH)_{10}$ im Triplett-Zustand in D_{4d} -Symmetrie. Berechnet mit BP86/TZ2P+. Energien in kcal/mol.

	Fe + (ZnH) ₁₀		Ru + (ZnH) ₁₀		Os + (ZnH) ₁₀	
ΔE_{int}	-324.5		-344.3		-422.0	
ΔE_{Pauli}	379.9		484.6		562.2	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[b]}$	-444.7	(63.1%)	-529.0	(63.8%)	-640.0	(57.7%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[b]}$	-259.7	(36.9%)	-299.9	(36.2%)	-344.2	(42.3%)
$\Delta E(a_1) (s, d_{z^2})^{[c]}$	-81.0	(31.2%)	-69.3	(23.1%)	-84.2	(24.5%)
$\Delta E(a_2)^{[c]}$	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)
$\Delta E(b_1)^{[c]}$	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)
$\Delta E(b_2) (p_z)^{[c]}$	-4.5	(1.7%)	-4.6	(1.5%)	-7.3	(2.1%)
$\Delta E(e_1) (p_x, p_y)^{[c]}$	-7.6	(2.9%)	-7.4	(2.5%)	-12.5	(3.6%)
$\Delta E(e_2) (d_{x^2-y^2}, d_{xy})^{[c]}$	-150.6	(58.0%)	-122.8	(41.0%)	-125.9	(36.6%)
$\Delta E(e_3) (d_{xz}, d_{yz})^{[c]}$	-15.9	(6.1%)	-95.7	(31.9%)	-114.3	(33.2%)
	Fe + (CdH) ₁₀		Ru + (CdH) ₁₀		Os + (CdH) ₁₀	
ΔE_{int}	-289.5		-308.5		-379.1	
ΔE_{Pauli}	307.3		395.0		464.1	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[b]}$	-375.9	(63.0%)	-446.4	(63.5%)	-541.9	(57.1%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[b]}$	-220.8	(37.0%)	-257.1	(36.5%)	-301.2	(42.9%)
$\Delta E(a_1) (s, d_{z^2})^{[c]}$	-72.8	(33.0%)	-60.0	(23.3%)	-76.3	(25.3%)
$\Delta E(a_2)^{[c]}$	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)
$\Delta E(b_1)^{[c]}$	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)
$\Delta E(b_2) (p_z)^{[c]}$	-4.9	(2.2%)	-4.9	(1.8%)	-7.4	(2.5%)
$\Delta E(e_1) (p_x, p_y)^{[c]}$	-8.7	(4.0%)	-8.1	(3.2%)	-12.7	(4.2%)
$\Delta E(e_2) (d_{x^2-y^2}, d_{xy})^{[c]}$	-127.3	(57.6%)	-101.4	(39.5%)	-105.0	(34.9%)
$\Delta E(e_3) (d_{xz}, d_{yz})^{[c]}$	-7.1	(3.2%)	-82.7	(32.2%)	-99.8	(33.1%)
	Fe + (HgH) ₁₀		Ru + (HgH) ₁₀		Os + (HgH) ₁₀	
ΔE_{int}	-302.2		-320.5		-391.4	
ΔE_{Pauli}	352.0		433.2		511.2	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[b]}$	-399.5	(61.1%)	-461.6	(61.3%)	-561.1	(62.2%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[b]}$	-254.7	(38.9%)	-292.1	(38.8%)	-341.5	(37.8%)
$\Delta E(a_1) (s, d_{z^2})^{[c]}$	-84.1	(33.0%)	-70.0	(24.0%)	-87.1	(25.5%)
$\Delta E(a_2)^{[c]}$	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)
$\Delta E(b_1)^{[c]}$	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)	-0.1	(<0.1%)
$\Delta E(b_2) (p_z)^{[c]}$	-5.3	(2.1%)	-5.5	(1.9%)	-8.2	(2.4%)
$\Delta E(e_1) (p_x, p_y)^{[c]}$	-9.1	(3.6%)	-9.1	(3.1%)	-14.0	(4.1%)
$\Delta E(e_2) (d_{x^2-y^2}, d_{xy})^{[c]}$	-150.0	(58.9%)	-121.4	(41.6%)	-126.6	(37.1%)
$\Delta E(e_3) (d_{xz}, d_{yz})^{[c]}$	-6.2	(2.5%)	-86.0	(29.4%)	-105.6	(30.9%)

[a] Die d_{xy} und d_{yz} -AOs der Zentralatome sind einfach besetzt.

[b] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[c] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

Tabelle A.8: Ergebnisse der EDA von $[M(EH)_{10}]$. Die Fragmente sind $M(s^0d^8)^{[a]}$ und $(EH)_{10}$ im Singulett-Zustand in D_{4d} -Symmetrie. Berechnet mit BP86/TZ2P+. Energien in kcal/mol.

	Fe + (ZnH) ₁₀		Ru + (ZnH) ₁₀		Os + (ZnH) ₁₀	
ΔE_{int}	-380.5		-392.6		-468.8	
ΔE_{Pauli}	377.2		477.4		552.0	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[b]}$	-451.0	(59.5%)	-531.1	(61.1%)	-640.3	(62.7%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[b]}$	-306.6	(40.5%)	-338.9	(39.0%)	-380.5	(37.3%)
$\Delta E(a_1) (s, d_{z^2})^{[c]}$	-6.7	(2.2%)	-94.1	(27.8%)	-121.5	(31.9%)
$\Delta E(a_2)^{[c]}$	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)
$\Delta E(b_1)^{[c]}$	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)
$\Delta E(b_2) (p_z)^{[c]}$	-5.2	(1.7%)	-5.2	(1.5%)	-8.1	(2.1%)
$\Delta E(e_1) (p_x, p_y)^{[c]}$	-8.1	(2.6%)	-7.7	(2.3%)	-12.7	(3.3%)
$\Delta E(e_2) (d_{x^2-y^2}, d_{xy})^{[c]}$	-139.9	(45.6%)	-115.4	(34.1%)	-120.2	(31.6%)
$\Delta E(e_3) (d_{xz}, d_{yz})^{[c]}$	-146.7	(47.8%)	-116.5	(34.4%)	-118.0	(31.0%)
	Fe + (CdH) ₁₀		Ru + (CdH) ₁₀		Os + (CdH) ₁₀	
ΔE_{int}	-335.5		-351.3		-421.0	
ΔE_{Pauli}	312.3		392.9		459.3	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[b]}$	-387.9	(59.9%)	-452.0	(60.7%)	-545.8	(62.0%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[b]}$	-259.8	(40.1%)	-292.2	(39.3%)	-334.5	(38.0%)
$\Delta E(a_1) (s, d_{z^2})^{[c]}$	-9.9	(3.8%)	-90.4	(31.0%)	-117.9	(35.2%)
$\Delta E(a_2)^{[c]}$	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)
$\Delta E(b_1)^{[c]}$	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)
$\Delta E(b_2) (p_z)^{[c]}$	-5.5	(2.1%)	-5.4	(1.8%)	-8.1	(2.4%)
$\Delta E(e_1) (p_x, p_y)^{[c]}$	-9.0	(3.5%)	-8.3	(2.8%)	-12.8	(3.8%)
$\Delta E(e_2) (d_{x^2-y^2}, d_{xy})^{[c]}$	-119.2	(45.9%)	-95.6	(32.7%)	-100.8	(30.1%)
$\Delta E(e_3) (d_{xz}, d_{yz})^{[c]}$	-116.3	(44.8%)	-92.6	(31.7%)	-94.9	(28.4%)
	Fe + (HgH) ₁₀		Ru + (HgH) ₁₀		Os + (HgH) ₁₀	
ΔE_{int}	-282.8		-360.0		-431.0	
ΔE_{Pauli}	540.9		429.8		505.0	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[b]}$	-410.0	(58.3%)	-465.8	(58.9%)	-563.6	(60.2%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[b]}$	-292.9	(41.7%)	-324.9	(41.1%)	-372.4	(39.8%)
$\Delta E(a_1) (s, d_{z^2})^{[c]}$	-1.7	(0.6%)	-85.1	(26.2%)	-113.4	(30.5%)
$\Delta E(a_2)^{[c]}$	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)
$\Delta E(b_1)^{[c]}$	0.0	(0.0%)	0.0	(0.0%)	-0.1	(<0.1%)
$\Delta E(b_2) (p_z)^{[c]}$	-6.0	(2.1%)	-6.3	(1.9%)	-9.3	(2.5%)
$\Delta E(e_1) (p_x, p_y)^{[c]}$	-9.4	(3.2%)	-9.4	(2.9%)	-14.3	(3.8%)
$\Delta E(e_2) (d_{x^2-y^2}, d_{xy})^{[c]}$	-143.1	(48.9%)	-116.8	(36.0%)	-123.5	(33.2%)
$\Delta E(e_3) (d_{xz}, d_{yz})^{[c]}$	-132.6	(45.3%)	-107.3	(33.0%)	-111.8	(30.0%)

[a] Die d_{z^2} -AOs der Zentralatome sind unbesetzt.

[b] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[c] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

Tabelle A.9: Ergebnisse der EDA von $[M(EH)_9]$. Die Fragmente sind $M^-(s^0d^10)$ und $(EH)_9^+$ im Singulett-Zustand in D_{3h} -Symmetrie. Berechnet mit BP86/TZ2P+. Energien in kcal/mol.

	$Co^- + (ZnH)_9^+$		$Rh^- + (ZnH)_9^+$		$Ir^- + (ZnH)_9^+$	
ΔE_{int}	-519.5		-457.4		-526.0	
ΔE_{Pauli}	535.4		598.4		676.0	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-839.7	(79.6%)	-883.0	(83.6%)	-996.3	(82.9%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-215.2	(20.4%)	-172.8	(16.4%)	-205.7	(17.1%)
$\Delta E(a'_1) (s, d_{z^2})^{[b]}$	-35.2	(16.4%)	-28.8	(16.7%)	-41.8	(20.3%)
$\Delta E(a'_2)^{[b]}$	-0.1	(<0.1%)	-0.2	(0.1%)	-0.2	(0.1%)
$\Delta E(e'_1) (p_x, p_y, d_{x^2-y^2}, d_{xy})^{[b]}$	-81.2	(37.7%)	-65.9	(38.2%)	-77.4	(37.0%)
$\Delta E(a''_1)^{[b]}$	-0.1	(<0.1%)	-0.1	(<0.1%)	-0.1	(<0.1%)
$\Delta E(a''_2) (p_z)^{[b]}$	2.4	(-1.1%)	1.0	(-0.6%)	-0.7	(0.3%)
$\Delta E(e_3) (d_{xz}, d_{yz})^{[b]}$	-101.0	(46.9%)	-78.8	(45.6%)	-85.7	(41.7%)
	$Co^- + (CdH)_9^+$		$Rh^- + (CdH)_9^+$		$Ir^- + (CdH)_9^+$	
ΔE_{int}	-481.0		-420.9		-481.8	
ΔE_{Pauli}	479.2		533.9		597.1	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-753.3	(76.6%)	-778.5	(81.5%)	-869.8	(80.6%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-224.9	(23.4%)	-176.3	(18.5%)	-209.0	(19.4%)
$\Delta E(a'_1) (s, d_{z^2})^{[b]}$	-36.8	(16.4%)	-29.6	(16.8%)	-43.3	(20.7%)
$\Delta E(a'_2)^{[b]}$	-0.2	(0.1%)	-0.2	(0.1%)	-0.2	(0.1%)
$\Delta E(e'_1) (p_x, p_y, d_{x^2-y^2}, d_{xy})^{[b]}$	-84.9	(37.8%)	-66.7	(37.8%)	-77.4	(37.0%)
$\Delta E(a''_1)^{[b]}$	-0.1	(0.1%)	-0.1	(0.1%)	-0.1	(0.1%)
$\Delta E(a''_2) (p_z)^{[b]}$	1.9	(-0.9%)	0.6	(-0.4%)	-0.9	(0.3%)
$\Delta E(e_3) (d_{xz}, d_{yz})^{[b]}$	-104.9	(46.6%)	-80.4	(45.6%)	-87.1	(41.7%)
	$Co^- + (HgH)_9^+$		$Rh^- + (HgH)_9^+$		$Ir^- + (HgH)_9^+$	
ΔE_{int}	-479.9		-418.1		-479.2	
ΔE_{Pauli}	582.3		617.0		682.9	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-784.8	(73.9%)	-812.0	(78.4%)	-902.6	(77.7%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-277.4	(26.1%)	-223.2	(21.6%)	-259.5	(22.3%)
$\Delta E(a'_1) (s, d_{z^2})^{[b]}$	-40.7	(14.7%)	-35.1	(15.7%)	-49.5	(19.1%)
$\Delta E(a'_2)^{[b]}$	-0.1	(<0.1%)	-0.2	(0.1%)	-0.2	(0.1%)
$\Delta E(e'_1) (p_x, p_y, d_{x^2-y^2}, d_{xy})^{[b]}$	-102.9	(37.1%)	-83.5	(37.4%)	-96.1	(37.0%)
$\Delta E(a''_1)^{[b]}$	-0.1	(<0.1%)	-0.1	(<0.1%)	0.0	(0.0%)
$\Delta E(a''_2) (p_z)^{[b]}$	2.2	(-0.8%)	0.8	(-0.4%)	-0.9	(0.3%)
$\Delta E(e_3) (d_{xz}, d_{yz})^{[b]}$	-135.8	(49.0%)	-105.2	(47.2%)	-112.9	(43.5%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

Tabelle A.10: Geometriedaten und Wiberg-Bindungsindizes (WBI) der I_h -symmetrischen^[a] lokalen Minima von $[M(EH)_{12}]^{2-}$ (M=Ti, Zr, Hf). Abstände d in Å. Frequenzrechnungen wurden nur für die in I_h -optimierten Strukturen durchgeführt (alle $i = 0$).

$[M(EH)_{12}]^{2-}$	Methode	d(M-E)	d(E-E)	d(E-H)	WBI(M-E)	WBI(E-E)
$[Ti(ZnH)_{12}]^{2-}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.674	2.812	1.593	0.54	0.10
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.679	2.818	1.590		
$[Zr(ZnH)_{12}]^{2-}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.772	2.915	1.595	0.53	0.10
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.785	2.928	1.592		
$[Hf(ZnH)_{12}]^{2-}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.771	2.913	1.594	0.55	0.09
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.768	2.910	1.592		
$[Ti(CdH)_{12}]^{2-}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.936	3.087	1.745	0.55	0.10
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.924	3.074	1.745		
$[Zr(CdH)_{12}]^{2-}$	BP86/TZVPP (I_h)	3.011	3.166	1.747	0.56	0.11
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	3.000	3.155	1.744		
$[Hf(CdH)_{12}]^{2-}$	BP86/TZVPP (I_h)	3.009	3.164	1.745	0.58	0.11
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.986	3.140	1.742		
$[Ti(HgH)_{12}]^{2-}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.956	3.107	1.725	0.54	0.11
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.947	3.099	1.730		
$[Zr(HgH)_{12}]^{2-}$	BP86/TZVPP (I_h)	3.028	3.183	1.727	0.54	0.11
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	3.020	3.176	1.728		
$[Hf(HgH)_{12}]^{2-}$	BP86/TZVPP (I_h)	3.026	3.182	1.727	0.55	0.11
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	3.005	3.160	1.728		

[a] Bei Geometrieoptimierungen in D_{2h} sind die gefundenen lokalen Minima mit einer Genauigkeit ≤ 0.001 Å I_h -symmetrisch.

Tabelle A.11: Geometriedaten und Wiberg-Bindungsindizes (WBI) der I_h -symmetrischen^[a] lokalen Minima von $[M(EH)_{12}]^-$ (M=V, Nb, Ta). Abstände d in Å. Frequenzrechnungen wurden nur für die in I_h -optimierten Strukturen durchgeführt (alle $i = 0$).

$[M(EH)_{12}]^-$	Methode	d(M-E)	d(E-E)	d(E-H)	WBI(M-E)	WBI(E-E)
$[V(ZnH)_{12}]^-$	BP86/TZVPP (I_h)	2.632	2.767	1.569	0.46	0.09
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.637	2.773	1.564		
$[Nb(ZnH)_{12}]^-$	BP86/TZVPP (I_h)	2.717	2.857	1.570	0.51	0.11
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.725	2.866	1.563		
$[Ta(ZnH)_{12}]^-$	BP86/TZVPP (I_h)	2.724	2.864	1.568	0.50	0.09
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.724	2.864	1.563		
$[V(CdH)_{12}]^-$	BP86/TZVPP (I_h)	2.900	3.050	1.720	0.49	0.10
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.887	3.035	1.720		
$[Nb(CdH)_{12}]^-$	BP86/TZVPP (I_h)	2.960	3.113	1.720	0.54	0.12
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.949	3.101	1.717		
$[Ta(CdH)_{12}]^-$	BP86/TZVPP (I_h)	2.964	3.116	1.718	0.54	0.11
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.946	3.098	1.715		
$[V(HgH)_{12}]^-$	BP86/TZVPP (I_h)	2.920	3.071	1.699	0.47	0.11
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.911	3.061	1.703		
$[Nb(HgH)_{12}]^-$	BP86/TZVPP (I_h)	2.977	3.130	1.699	0.51	0.13
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.970	3.123	1.701		
$[Ta(HgH)_{12}]^-$	BP86/TZVPP (I_h)	2.981	3.134	1.697	0.51	0.11
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.966	3.118	1.700		

[a] Bei Geometrieoptimierungen in D_{2h} sind die gefundenen lokalen Minima mit einer Genauigkeit ≤ 0.001 Å I_h -symmetrisch.

Tabelle A.12: Geometriedaten der I_h -symmetrischen^[a] lokalen Minima von $M(EH)_{12}$. Abstände in Å. Frequenzrechnungen wurden nur für die in I_h -optimierten Strukturen durchgeführt (alle $i = 0$).

$M(EH)_{12}$	Methode	d(M-E)	d(E-E)	d(E-H)
$Cr(ZnH)_{12}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.610	2.744	1.553
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.616	2.750	1.546
$Mo(ZnH)_{12}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.684	2.822	1.552
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.689	2.827	1.537
$W(ZnH)_{12}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.695	2.834	1.550
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.696	2.834	1.543
$Cr(CdH)_{12}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.884	3.032	1.702
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.868	3.016	1.702
$Mo(CdH)_{12}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.931	3.082	1.700
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.919	3.069	1.698
$W(CdH)_{12}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.937	3.088	1.698
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.922	3.072	1.696
$Cr(HgH)_{12}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.903	3.052	1.680
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.893	3.042	1.683
$Mo(HgH)_{12}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.949	3.100	1.678
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.941	3.092	1.680
$W(HgH)_{12}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.954	3.106	1.676
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.942	3.093	1.678

[a] Bei Geometrieoptimierungen in D_{2h} sind die gefundenen lokalen Minima mit einer Genauigkeit ≤ 0.001 Å I_h -symmetrisch.

Tabelle A.13: Geometriedaten und Wiberg-Bindungsindizes (WBI) der I_h -symmetrischen^[a] lokalen Minima von $[M(EH)_{12}]^+$ (M=Mn, Tc, Re). Abstände d in Å. Frequenzrechnungen wurden nur für die in I_h -optimierten Strukturen durchgeführt (alle $i = 0$).

$[M(EH)_{12}]^+$	Methode	d(M-E)	d(E-E)	d(E-H)	WBI(M-E)	WBI(E-E)
$[Mn(ZnH)_{12}]^+$	BP86/TZVPP (I_h)	2.606	2.740	1.543	0.35	0.10
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.613	2.748	1.534		
$[Tc(ZnH)_{12}]^+$	BP86/TZVPP (I_h)	2.672	2.809	1.540	0.42	0.11
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.680	2.818	1.530		
$[Re(ZnH)_{12}]^+$	BP86/TZVPP (I_h)	2.686	2.824	1.538	0.39	0.09
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.686	2.824	1.529		
$[Mn(CdH)_{12}]^+$	BP86/TZVPP (I_h)	2.883	3.032	1.690	0.39	0.11
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.866	3.014	1.689		
$[Tc(CdH)_{12}]^+$	BP86/TZVPP (I_h)	2.921	3.072	1.687	0.45	0.12
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.908	3.058	1.686		
$[Re(CdH)_{12}]^+$	BP86/TZVPP (I_h)	2.928	3.079	1.684	0.42	0.11
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.912	3.062	1.682		
$[Mn(HgH)_{12}]^+$	BP86/TZVPP (I_h)	2.902	3.051	1.666	0.37	0.11
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.889	3.038	1.669		
$[Tc(HgH)_{12}]^+$	BP86/TZVPP (I_h)	2.938	3.089	1.662	0.42	0.13
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.930	3.080	1.666		
$[Re(HgH)_{12}]^+$	BP86/TZVPP (I_h)	2.945	3.096	1.660	0.40	0.11
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.932	3.083	1.663		

[a] Bei Geometrieoptimierungen in D_{2h} sind die gefundenen lokalen Minima mit einer Genauigkeit ≤ 0.001 Å I_h -symmetrisch.

Tabelle A.14: Geometriedaten und Wiberg-Bindungsindizes (WBI) der I_h -symmetrischen^[a] lokalen Minima von $[M(EH)_{12}]^{2+}$ (M=Fe, Ru, Os). Abstände in Å. Frequenzrechnngen wurden nur für die in I_h -optimierten Strukturen durchgeführt (alle $i = 0$).

$[M(EH)_{12}]^{2+}$	Methode	d(M-E)	d(E-E)	d(E-H)	WBI(M-E)	WBI(E-E)
$[Fe(ZnH)_{12}]^{2+}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.623	2.758	1.540	0.31	0.10
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.633	2.768	1.529		
$[Ru(ZnH)_{12}]^{2+}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.684	2.822	1.536	0.38	0.11
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.696	2.834	1.524		
$[Os(ZnH)_{12}]^{2+}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.698	2.836	1.533	0.35	0.09
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.698	2.838	1.522		
$[Fe(CdH)_{12}]^{2+}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.902	3.051	1.684	0.35	0.11
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.882	3.031	1.683		
$[Ru(CdH)_{12}]^{2+}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.934	3.085	1.680	0.40	0.12
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.918	3.067	1.679		
$[Os(CdH)_{12}]^{2+}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.939	3.091	1.676	0.38	0.10
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.922	3.073	1.675		
$[Fe(HgH)_{12}]^{2+}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.916	3.066	1.657	0.32	0.12
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.901	3.051	1.660		
$[Ru(HgH)_{12}]^{2+}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.947	3.098	1.653	0.38	0.12
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.938	3.088	1.656		
$[Os(HgH)_{12}]^{2+}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.953	3.105	1.650	0.36	0.11
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.940	3.091	1.653		

[a] Bei Geometrieoptimierungen in D_{2h} sind die gefundenen lokalen Minima mit einer Genauigkeit ≤ 0.001 Å I_h -symmetrisch.

Tabelle A.15: Geometriedaten und Wiberg-Bindungsindizes (WBI) der I_h -symmetrischen^[a] lokalen Minima von $[M(EH)_{12}]^{3+}$ (M=Co, Rh, Ir). Abstände in Å. Frequenzrechnungen wurden nur für die in I_h -optimierten Strukturen durchgeführt (alle $i = 0$).

$[M(EH)_{12}]^{3+}$	Methode	d(M-E)	d(E-E)	d(E-H)	WBI(M-E)	WBI(E-E)
$[Co(ZnH)_{12}]^{3+}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.667	2.804	1.542	0.28	0.11
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.682	2.820	1.528		
$[Rh(ZnH)_{12}]^{3+}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.730	2.871	1.538	0.32	0.11
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.744	2.885	1.525		
$[Ir(ZnH)_{12}]^{3+}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.736	2.877	1.534	0.31	0.09
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.741	2.881	1.521		
$[Co(CdH)_{12}]^{3+}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.947	3.099	1.682	0.31	0.12
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.922	3.073	1.682		
$[Rh(CdH)_{12}]^{3+}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.979	3.132	1.679	0.34	0.11
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.956	3.109	1.679		
$[Ir(CdH)_{12}]^{3+}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.976	3.129	1.674	0.33	0.10
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.956	3.108	1.674		
$[Co(HgH)_{12}]^{3+}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.951	3.102	1.653	0.28	0.12
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.933	3.084	1.656		
$[Rh(HgH)_{12}]^{3+}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.983	3.137	1.645	0.32	0.11
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.970	3.122	1.652		
$[Ir(HgH)_{12}]^{3+}$	BP86/TZVPP (I_h)	2.983	3.137	1.645	0.31	0.10
	BP86/TZ2P+ (D_{2h})	2.968	3.121	1.648		

[a] Bei Geometrieoptimierungen in D_{2h} sind die gefundenen lokalen Minima mit einer Genauigkeit ≤ 0.001 Å I_h -symmetrisch.

Tabelle A.16: Ergebnisse der EDA von $[M(EH)_{12}]^{2-}$. Die Fragmente sind M^{2-} ($d^5 s^1$) und $(EH)_{12}$ ($a_g^1 h_g^5$) in I_h -Symmetrie. Berechnet mit BP86/TZ2P+. Energien in kcal/mol.

	$Ti^{2-} + (ZnH)_{12}$		$Zr^{2-} + (ZnH)_{12}$		$Hf^{2-} + (ZnH)_{12}$	
ΔE_{int}	-570.6		-568.7		-596.7	
ΔE_{Pauli}	1255.7		1206.9		1263.7	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-1221.5	(66.9%)	-1226.3	(69.1%)	-1330.8	(71.5%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-604.8	(33.1%)	-549.3	(30.9%)	-529.6	(28.5%)
$\Delta E(a_g)^{[b]}$	-245.7	(40.6%)	-225.1	(41.0%)	-164.1	(31.0%)
$\Delta E(h_g)^{[b]}$	-363.0	(60.0%)	-317.1	(57.7%)	-354.0	(66.9%)
$\Delta E(t_{1u})^{[b]}$	4.0	(-0.7%)	-7.0	(1.3%)	-11.1	(2.1%)
	$Ti^{2-} + (CdH)_{12}$		$Zr^{2-} + (CdH)_{12}$		$Hf^{2-} + (CdH)_{12}$	
ΔE_{int}	-543.1		-547.0		-569.8	
ΔE_{Pauli}	1366.2		1346.5		1400.7	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-1345.3	(70.5%)	-1374.1	(72.6%)	-1502.6	(76.3%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-564.0	(29.5%)	-519.4	(27.4%)	-468.0	(23.8%)
$\Delta E(a_g)^{[b]}$	-239.2	(42.4%)	-228.8	(44.1%)	-143.9	(30.8%)
$\Delta E(h_g)^{[b]}$	-330.0	(58.5%)	-287.3	(55.3%)	-318.5	(68.1%)
$\Delta E(t_{1u})^{[b]}$	5.4	(-1.0%)	-3.0	(0.6%)	-5.2	(1.1%)
	$Ti^{2-} + (HgH)_{12}$		$Zr^{2-} + (HgH)_{12}$		$Hf^{2-} + (HgH)_{12}$	
ΔE_{int}	-549.9		-555.9		-580.1	
ΔE_{Pauli}	1662.5		1641.0		1729.1	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-1577.3	(71.3%)	-1606.2	(73.1%)	-1761.0	(76.3%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-635.2	(28.7%)	-590.7	(26.9%)	-548.2	(23.7%)
$\Delta E(a_g)^{[b]}$	-236.7	(37.3%)	-226.9	(38.4%)	-144.8	(26.4%)
$\Delta E(h_g)^{[b]}$	-405.7	(63.9%)	-362.3	(61.4%)	-399.3	(72.9%)
$\Delta E(t_{1u})^{[b]}$	7.5	(-1.2%)	-1.3	(0.2%)	-3.7	(0.7%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

Tabelle A.17: Ergebnisse der EDA von $[M(EH)_{12}]^-$. Die Fragmente sind $M^-(d^5s^1)$ und $(EH)_{12} (a_g^1h_g^5)$ in I_h -Symmetrie. Berechnet mit BP86/TZ2P+. Energien in kcal/mol.

	$V^- + (ZnH)_{12}$		$Nb^- + (ZnH)_{12}$		$Ta^- + (ZnH)_{12}$	
ΔE_{int}	-411.9		-443.0		-486.3	
ΔE_{Pauli}	890.0		917.8		903.4	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-845.2	(64.9%)	-886.2	(65.1%)	-964.7	(61.4%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-456.7	(35.1%)	-474.6	(34.9%)	-425.0	(30.6%)
$\Delta E(a_g)^{[b]}$	-188.5	(41.3%)	-170.8	(36.0%)	-113.4	(26.7%)
$\Delta E(h_g)^{[b]}$	-274.8	(60.2%)	-302.5	(63.8%)	-306.5	(72.1%)
$\Delta E(t_{1u})^{[b]}$	6.5	(-1.4%)	-1.2	(0.2%)	-4.8	(1.1%)
	$V^- + (CdH)_{12}$		$Nb^- + (CdH)_{12}$		$Ta^- + (CdH)_{12}$	
ΔE_{int}	-371.3		-406.8		-444.8	
ΔE_{Pauli}	838.7		905.6		890.9	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-851.4	(70.4%)	-911.2	(69.4%)	-968.3	(72.5%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-358.6	(29.6%)	-401.3	(30.6%)	-367.4	(27.5%)
$\Delta E(a_g)^{[b]}$	-144.6	(40.3%)	-147.1	(36.6%)	-99.7	(27.1%)
$\Delta E(h_g)^{[b]}$	-218.8	(61.0%)	-253.3	(63.2%)	-263.0	(71.6%)
$\Delta E(t_{1u})^{[b]}$	4.9	(-1.4%)	-0.7	(0.2%)	-4.6	(1.2%)
	$V^- + (HgH)_{12}$		$Nb^- + (HgH)_{12}$		$Ta^- + (HgH)_{12}$	
ΔE_{int}	-383.8		-421.0		-459.7	
ΔE_{Pauli}	993.0		1067.3		1061.8	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-978.8	(71.1%)	-1042.0	(70.0%)	-1102.0	(72.4%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-397.9	(28.9%)	-446.2	(30.0%)	-419.5	(27.6%)
$\Delta E(a_g)^{[b]}$	-145.3	(36.5%)	-148.1	(33.2%)	-103.3	(24.6%)
$\Delta E(h_g)^{[b]}$	-257.4	(64.7%)	-297.0	(66.6%)	-311.2	(74.2%)
$\Delta E(t_{1u})^{[b]}$	4.8	(-1.2%)	-0.9	(0.2%)	-4.8	(1.1%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

Tabelle A.18: Ergebnisse der EDA von $[M(EH)_{12}]^+$. Die Fragmente sind $M^+(d^5s^1)$ und $(EH)_{12}$ ($a_g^1h_g^5$) in I_h -Symmetrie. Berechnet mit BP86/TZ2P+. Energien in kcal/mol.

	$Mn^+ + (ZnH)_{12}$		$Tc^+ + (ZnH)_{12}$		$Re^+ + (ZnH)_{12}$	
ΔE_{int}	-275.8		-369.6		-399.1	
ΔE_{Pauli}	320.8		434.5		459.3	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-190.2	(31.9%)	-280.8	(34.9%)	-317.8	(37.0%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-406.4	(68.1%)	-523.3	(65.1%)	-540.6	(63.0%)
$\Delta E(a_g)^{[b]}$	-86.4	(21.3%)	-82.1	(15.7%)	-78.4	(14.5%)
$\Delta E(h_g)^{[b]}$	-258.0	(63.5%)	-385.1	(73.6%)	-397.7	(73.6%)
$\Delta E(t_{1u})^{[b]}$	-61.2	(15.1%)	-55.1	(10.5%)	-63.3	(11.7%)
	$Mn^+ + (CdH)_{12}$		$Tc^+ + (CdH)_{12}$		$Re^+ + (CdH)_{12}$	
ΔE_{int}	-237.8		-334.0		-356.7	
ΔE_{Pauli}	236.5		344.2		359.0	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-164.8	(34.7%)	-248.4	(36.6%)	-273.5	(38.2%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-309.6	(65.3%)	-429.7	(63.4%)	-442.2	(61.8%)
$\Delta E(a_g)^{[b]}$	-63.9	(20.6%)	-65.9	(15.3%)	-62.3	(14.1%)
$\Delta E(h_g)^{[b]}$	-191.5	(61.9%)	-314.6	(73.2%)	-321.9	(72.8%)
$\Delta E(t_{1u})^{[b]}$	-53.7	(17.3%)	-48.2	(11.2%)	-57.4	(13.0%)
	$Mn^+ + (HgH)_{12}$		$Tc^+ + (HgH)_{12}$		$Re^+ + (HgH)_{12}$	
ΔE_{int}	-267.6		-363.1		-386.0	
ΔE_{Pauli}	233.1		345.0		351.8	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-176.8	(35.3%)	-261.9	(37.0%)	-283.2	(38.0%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-323.9	(64.7%)	-446.2	(63.0%)	-462.6	(62.0%)
$\Delta E(a_g)^{[b]}$	-68.5	(21.2%)	-70.2	(15.7%)	-66.0	(14.3%)
$\Delta E(h_g)^{[b]}$	-197.0	(60.8%)	-321.0	(72.0%)	-331.6	(71.7%)
$\Delta E(t_{1u})^{[b]}$	-57.7	(17.8%)	-53.7	(12.0%)	-63.4	(13.7%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

Tabelle A.19: Ergebnisse der EDA von $[M(EH)_{12}]^{2+}$. Die Fragmente sind $M^{2+}(d^5s^1)$ und $(EH)_{12}(a_g^1h_g^5)$ in I_h -Symmetrie. Berechnet mit BP86/TZ2P+. Energien in kcal/mol.

	$Fe^{2+} + (ZnH)_{12}$		$Ru^{2+} + (ZnH)_{12}$		$Os^{2+} + (ZnH)_{12}$	
ΔE_{int}	-542.9		-597.8		-589.4	
ΔE_{Pauli}	249.9		352.3		385.5	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-39.0	(4.9%)	-112.9	(11.9%)	-148.0	(15.2%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-753.8	(95.1%)	-837.2	(88.1%)	-826.9	(84.8%)
$\Delta E(a_g)^{[b]}$	-68.3	(9.1%)	-69.2	(8.3%)	-71.7	(8.7%)
$\Delta E(h_g)^{[b]}$	-555.2	(73.7%)	-650.8	(77.8%)	-626.5	(75.8%)
$\Delta E(t_{1u})^{[b]}$	-128.4	(17.0%)	-114.8	(13.7%)	-126.4	(15.3%)
	$Fe^{2+} + (CdH)_{12}$		$Ru^{2+} + (CdH)_{12}$		$Os^{2+} + (CdH)_{12}$	
ΔE_{int}	-521.3		-578.8		-562.0	
ΔE_{Pauli}	179.4		274.8		295.6	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-58.3	(8.3%)	-121.7	(14.3%)	-146.0	(17.0%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-642.3	(91.7%)	-731.8	(85.7%)	-711.6	(83.0%)
$\Delta E(a_g)^{[b]}$	-41.9	(6.5%)	-49.0	(6.7%)	-51.2	(7.2%)
$\Delta E(h_g)^{[b]}$	-491.3	(76.5%)	-587.6	(80.3%)	-550.8	(77.4%)
$\Delta E(t_{1u})^{[b]}$	-107.3	(16.7%)	-93.3	(12.8%)	-107.7	(15.1%)
	$Fe^{2+} + (HgH)_{12}$		$Ru^{2+} + (HgH)_{12}$		$Os^{2+} + (HgH)_{12}$	
ΔE_{int}	-561.7		-617.5		-600.7	
ΔE_{Pauli}	162.7		255.8		276.9	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-67.2	(9.3%)	-129.0	(14.8%)	-150.0	(17.1%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-657.2	(90.7%)	-744.4	(85.2%)	-727.6	(82.9%)
$\Delta E(a_g)^{[b]}$	-46.7	(7.1%)	-53.2	(7.1%)	-54.5	(7.5%)
$\Delta E(h_g)^{[b]}$	-492.9	(75.3%)	-586.4	(78.8%)	-553.6	(76.1%)
$\Delta E(t_{1u})^{[b]}$	-114.0	(17.3%)	-102.0	(13.7%)	-116.3	(16.0%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

Tabelle A.20: Ergebnisse der EDA von $[M(EH)_{12}]^{3+}$. Die Fragmente sind $M^{3+}(d^5s^1)$ und $(EH)_{12}$ ($a_g^1h_g^5$) in I_h -Symmetrie. Berechnet mit BP86/TZ2P+. Energien in kcal/mol.

	$Co^{3+} + (ZnH)_{12}$		$Rh^{3+} + (ZnH)_{12}$		$Ir^{3+} + (ZnH)_{12}$	
ΔE_{int}	-1193.1		-1113.2		-1027.5	
ΔE_{Pauli}	193.3		283.6		324.7	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	58.6	(-4.2%)	0.8	(-0.1%)	-31.2	(2.3%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-1449.0	(104.2%)	-1397.5	(100.1%)	-1320.9	(97.7%)
$\Delta E(a_g)^{[b]}$	-36.7	(2.5%)	-46.8	(3.4%)	-60.1	(4.6%)
$\Delta E(h_g)^{[b]}$	-1200.1	(82.8%)	-1160.1	(83.0%)	-1051.3	(79.6%)
$\Delta E(t_{1u})^{[b]}$	-207.9	(14.3%)	-187.1	(13.4%)	-206.1	(15.6%)
	$Co^{3+} + (CdH)_{12}$		$Rh^{3+} + (CdH)_{12}$		$Ir^{3+} + (CdH)_{12}$	
ΔE_{int}	-1196.3		-1117.7		-1023.8	
ΔE_{Pauli}	145.7		226.5		254.7	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-1.9	(0.1%)	-48.6	(3.6%)	-72.3	(5.7%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-1340.0	(99.9%)	-1295.6	(96.4%)	1206.3	(94.4%)
$\Delta E(a_g)^{[b]}$	-9.3	(0.7%)	-21.5	(1.7%)	-37.2	(3.1%)
$\Delta E(h_g)^{[b]}$	-1150.8	(85.9%)	-1116.1	(86.2%)	-991.2	(82.2%)
$\Delta E(t_{1u})^{[b]}$	-176.1	(13.1%)	-154.8	(11.9%)	-174.2	(14.4%)
	$Co^{3+} + (HgH)_{12}$		$Rh^{3+} + (HgH)_{12}$		$Ir^{3+} + (HgH)_{12}$	
ΔE_{int}	-1247.1		-1166.3		-1072.2	
ΔE_{Pauli}	127.3		204.3		232.6	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-15.7	(1.1%)	-61.3	(4.5%)	-82.3	(6.3%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-1358.7	(98.9%)	-1309.3	(95.5%)	-1222.5	(93.7%)
$\Delta E(a_g)^{[b]}$	-13.8	(1.0%)	-26.7	(2.0%)	-40.4	(3.3%)
$\Delta E(h_g)^{[b]}$	-1154.3	(85.0%)	-1111.4	(84.9%)	-991.0	(81.1%)
$\Delta E(t_{1u})^{[b]}$	-186.2	(13.7%)	-166.6	(12.7%)	-186.0	(15.2%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

Tabelle A.21: Ergebnisse der EDA-NOCV von $[M(\text{ZnH})_{12}]^{2-}$ ($M = \text{Ti, Zr, Hf}$) mit BP86/TZ2P+. Die Fragmente sind M^{2-} ($d^{5\alpha}s^{1\alpha}$) und $(\text{ZnH})_{12}$ ($a_g^{1\beta}h_g^{5\beta}$) in I_h -Symmetrie. Energien in kcal/mol.

	$\text{Ti}^{2-} + (\text{ZnH})_{12}$		$\text{Zr}^{2-} + (\text{ZnH})_{12}$		$\text{Hf}^{2-} + (\text{ZnH})_{12}$	
ΔE_{int}	-570.6		-568.7		-596.7	
ΔE_{Pauli}	1255.7		1206.9		1263.7	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-1221.5	(66.9%)	-1226.3	(69.0%)	-1330.8	(71.5%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-604.8	(33.1%)	-549.3	(30.9%)	-529.6	(28.5%)
$\Delta E(1\alpha)^{[b]}$	-259.8	(s ; 1.000)	-241.9	(s ; 0.991)	-185.4	(s ; 0.740)
$\Delta E(2\alpha)^{[b]}$	-96.6	(d ; 0.536)	-68.3	(d ; 0.513)	-82.1	(d ; 0.521)
$\Delta E(3\alpha)^{[b]}$	-96.6	(d ; 0.536)	-68.3	(d ; 0.513)	-82.1	(d ; 0.521)
$\Delta E(4\alpha)^{[b]}$	-96.5	(d ; 0.536)	-68.3	(d ; 0.513)	-82.1	(d ; 0.521)
$\Delta E(5\alpha)^{[b]}$	-96.5	(d ; 0.536)	-68.3	(d ; 0.513)	-82.1	(d ; 0.521)
$\Delta E(6\alpha)^{[b]}$	-96.5	(d ; 0.536)	-68.3	(d ; 0.513)	-82.1	(d ; 0.521)
$\Delta E(7\alpha)^{[b]}$	+0.8	(p ; 0.082)	-0.5	(p ; 0.064)	-0.4	(p ; 0.069)
$\Delta E(8\alpha)^{[b]}$	+0.9	(p ; 0.082)	-0.5	(p ; 0.064)	-0.4	(p ; 0.069)
$\Delta E(9\alpha)^{[b]}$	+0.9	(p ; 0.082)	-0.5	(p ; 0.064)	-0.4	(p ; 0.069)
$\Delta E(1\beta)^{[b]}$	+22.0	(d ; 0.455)	+1.6	(d ; 0.400)	+4.5	(d ; 0.372)
$\Delta E(2\beta)^{[b]}$	+22.0	(d ; 0.455)	+1.6	(d ; 0.400)	+4.5	(d ; 0.371)
$\Delta E(3\beta)^{[b]}$	+22.0	(d ; 0.455)	+1.6	(d ; 0.400)	+4.5	(d ; 0.371)
$\Delta E(4\beta)^{[b]}$	+22.0	(d ; 0.455)	+1.6	(d ; 0.400)	+4.5	(d ; 0.371)
$\Delta E(5\beta)^{[b]}$	+22.0	(d ; 0.455)	+1.6	(d ; 0.400)	+4.5	(d ; 0.371)
$\Delta E(6\beta)^{[b]}$	+4.0	(s ; 0.103)	+2.0	(s ; 0.098)	+3.5	(s ; 0.146)
$\Delta E(7\beta)^{[b]}$	+2.0	(p ; 0.082)	+0.1	(p ; 0.064)	+0.5	(p ; 0.069)
$\Delta E(8\beta)^{[b]}$	+2.0	(p ; 0.082)	+0.1	(p ; 0.064)	+0.5	(p ; 0.069)
$\Delta E(9\beta)^{[b]}$	+2.0	(p ; 0.082)	+0.1	(p ; 0.064)	+0.5	(p ; 0.069)
$\sum \Delta E(s)^{[c]}$	-255.8	(42.3%)	-239.9	(43.7%)	-181.9	(34.3%)
$\sum \Delta E(d)^{[c]}$	-372.7	(61.6%)	-333.5	(60.7%)	-388.0	(73.3%)
$\sum \Delta E(p)^{[c]}$	+8.6	(-1.4%)	-1.2	(0.2%)	+0.3	(-0.1%)
Rest ^[c]	+15.1	(-2.5%)	+25.3	(-4.6%)	+40.0	(-7.6%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[c] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

Tabelle A.22: Ergebnisse der EDA-NOCV von $[M(\text{ZnH})_{12}]^-$ ($M = \text{V}, \text{Nb}, \text{Ta}$) mit BP86/TZ2P+. Die Fragmente sind M^- ($d^{5\alpha}s^{1\alpha}$) und $(\text{ZnH})_{12}$ ($a_g^{1\beta}h_g^{5\beta}$) in I_h -Symmetrie. Energien in kcal/mol.

	$\text{V}^- + (\text{ZnH})_{12}$		$\text{Nb}^- + (\text{ZnH})_{12}$		$\text{Ta}^- + (\text{ZnH})_{12}$	
ΔE_{int}	-411.9		-443.0		-486.3	
ΔE_{Pauli}	890.0		917.8		903.4	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-845.2	(64.9%)	-886.2	(65.1%)	-964.7	(69.4%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-456.7	(35.1%)	-474.6	(34.9%)	-425.0	(30.6%)
$\Delta E(1\alpha)^{[b]}$	-206.0	(s; 0.789)	-183.8	(s; 0.777)	-124.5	(s; 0.621)
$\Delta E(2\alpha)^{[b]}$	-87.4	(d; 0.567)	-67.0	(d; 0.545)	-67.0	(d; 0.539)
$\Delta E(3\alpha)^{[b]}$	-87.4	(d; 0.567)	-67.0	(d; 0.545)	-67.0	(d; 0.539)
$\Delta E(4\alpha)^{[b]}$	-87.3	(d; 0.567)	-67.0	(d; 0.545)	-67.0	(d; 0.539)
$\Delta E(5\alpha)^{[b]}$	-87.3	(d; 0.567)	-67.0	(d; 0.545)	-66.9	(d; 0.539)
$\Delta E(6\alpha)^{[b]}$	-87.3	(d; 0.567)	-66.9	(d; 0.544)	-66.8	(d; 0.538)
$\Delta E(7\alpha)^{[b]}$	+0.4	(p; 0.088)	-0.4	(p; 0.071)	-0.7	(p; 0.081)
$\Delta E(8\alpha)^{[b]}$	+0.4	(p; 0.088)	-0.4	(p; 0.071)	-0.7	(p; 0.081)
$\Delta E(9\alpha)^{[b]}$	+0.4	(p; 0.088)	-0.4	(p; 0.071)	-0.7	(p; 0.081)
$\Delta E(1\beta)^{[b]}$	+28.8	(d; 0.549)	+2.9	(d; 0.514)	+0.6	(d; 0.482)
$\Delta E(2\beta)^{[b]}$	+28.8	(d; 0.549)	+2.9	(d; 0.514)	+0.6	(d; 0.482)
$\Delta E(3\beta)^{[b]}$	+28.8	(d; 0.549)	+2.9	(d; 0.513)	+0.6	(d; 0.482)
$\Delta E(4\beta)^{[b]}$	+28.8	(d; 0.549)	+2.9	(d; 0.513)	+0.6	(d; 0.482)
$\Delta E(5\beta)^{[b]}$	+28.8	(d; 0.549)	+2.9	(d; 0.513)	+0.6	(d; 0.482)
$\Delta E(6\beta)^{[b]}$	+3.6	(s; 0.115)	+2.0	(s; 0.118)	+1.2	(s; 0.177)
$\Delta E(7\beta)^{[b]}$	+2.0	(p; 0.088)	+0.9	(p; 0.071)	+0.8	(p; 0.081)
$\Delta E(8\beta)^{[b]}$	+2.0	(p; 0.088)	+0.9	(p; 0.071)	+0.8	(p; 0.081)
$\Delta E(9\beta)^{[b]}$	+2.0	(p; 0.088)	+0.9	(p; 0.071)	+0.8	(p; 0.081)
$\sum \Delta E(s)^{[c]}$	-202.4	(44.3%)	-181.8	(38.3%)	-123.3	(29.0%)
$\sum \Delta E(d)^{[c]}$	-292.7	(64.1%)	-320.4	(67.5%)	-331.7	(78.0%)
$\sum \Delta E(p)^{[c]}$	+7.2	(-1.6%)	+1.5	(-0.3%)	+0.3	(-0.1%)
Rest ^[c]	+31.2	(-6.8%)	+26.1	(-5.5%)	+29.7	(-7.0%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[c] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

Tabelle A.23: Ergebnisse der EDA-NOCV von $[M(\text{ZnH})_{12}]^+$ ($M = \text{Mn, Tc, Re}$) mit BP86/TZ2P+. Die Fragmente sind M^+ ($d^{5\alpha}s^{1\alpha}$) und $(\text{ZnH})_{12}$ ($a_g^{1\beta}h_g^{5\beta}$) in I_h -Symmetrie. Energien in kcal/mol.

	$\text{Mn}^+ + (\text{ZnH})_{12}$		$\text{Tc}^+ + (\text{ZnH})_{12}$		$\text{Re}^+ + (\text{ZnH})_{12}$	
ΔE_{int}	-275.8		-369.6		-399.1	
ΔE_{Pauli}	320.8		434.5		459.3	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-190.2	(31.9%)	-280.8	(34.9%)	-317.8	(37.0%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-406.4	(68.1%)	-523.3	(65.1%)	-540.6	(63.0%)
$\Delta E(1\alpha)^{[b]}$	-68.2	(s; 0.645)	-66.9	(s; 0.615)	-55.7	(s; 0.594)
$\Delta E(2\alpha)^{[b]}$	+0.5	(d; 0.588)	-9.7	(d; 0.546)	-15.8	(d; 0.549)
$\Delta E(3\alpha)^{[b]}$	+0.5	(d; 0.588)	-9.7	(d; 0.546)	-15.8	(d; 0.549)
$\Delta E(4\alpha)^{[b]}$	+0.5	(d; 0.588)	-9.7	(d; 0.546)	-15.8	(d; 0.549)
$\Delta E(5\alpha)^{[b]}$	+0.5	(d; 0.588)	-9.7	(d; 0.546)	-15.8	(d; 0.549)
$\Delta E(6\alpha)^{[b]}$	+0.5	(d; 0.588)	-9.7	(d; 0.546)	-15.8	(d; 0.549)
$\Delta E(7\alpha)^{[b]}$	-8.8	(p; 0.120)	-7.4	(p; 0.108)	-8.5	(p; 0.120)
$\Delta E(8\alpha)^{[b]}$	-8.8	(p; 0.120)	-7.4	(p; 0.108)	-8.5	(p; 0.120)
$\Delta E(9\alpha)^{[b]}$	-8.8	(p; 0.120)	-7.4	(p; 0.108)	-8.5	(p; 0.120)
$\Delta E(1\beta)^{[b]}$	-46.3	(d; 0.728)	-61.3	(d; 0.712)	-57.2	(d; 0.681)
$\Delta E(2\beta)^{[b]}$	-46.3	(d; 0.728)	-61.2	(d; 0.712)	-57.2	(d; 0.681)
$\Delta E(3\beta)^{[b]}$	-46.3	(d; 0.727)	-61.2	(d; 0.712)	-57.2	(d; 0.681)
$\Delta E(4\beta)^{[b]}$	-46.3	(d; 0.727)	-61.2	(d; 0.712)	-57.2	(d; 0.681)
$\Delta E(5\beta)^{[b]}$	-46.3	(d; 0.727)	-61.2	(d; 0.711)	-57.2	(d; 0.681)
$\Delta E(6\beta)^{[b]}$	-10.1	(s; 0.159)	-9.8	(s; 0.160)	-17.2	(s; 0.235)
$\Delta E(7\beta)^{[b]}$	-7.1	(p; 0.120)	-5.7	(p; 0.108)	-6.6	(p; 0.120)
$\Delta E(8\beta)^{[b]}$	-7.1	(p; 0.120)	-5.7	(p; 0.108)	-6.6	(p; 0.120)
$\Delta E(9\beta)^{[b]}$	-7.1	(p; 0.120)	-5.7	(p; 0.108)	-6.6	(p; 0.120)
$\sum \Delta E(s)^{[c]}$	-78.3	(19.3%)	-76.7	(14.7%)	-72.9	(13.5%)
$\sum \Delta E(d)^{[c]}$	-229.0	(56.3%)	-354.6	(67.8%)	-365.0	(67.5%)
$\sum \Delta E(p)^{[c]}$	-47.7	(11.7%)	-39.3	(7.5%)	-45.3	(8.4%)
Rest ^[c]	-51.1	(12.6%)	-52.7	(10.1%)	-57.4	(10.6%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[c] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

Tabelle A.24: Ergebnisse der EDA-NOCV von $[M(\text{ZnH})_{12}]^{2+}$ ($M = \text{Fe, Ru, Os}$) mit BP86/TZ2P+. Die Fragmente sind M^{2+} ($d^{5\alpha}s^{1\alpha}$) und $(\text{ZnH})_{12}$ ($a_g^{1\beta}h_g^{5\beta}$) in I_h -Symmetrie. Energien in kcal/mol.

	$\text{Fe}^{2+} + (\text{ZnH})_{12}$		$\text{Ru}^{2+} + (\text{ZnH})_{12}$		$\text{Os}^{2+} + (\text{ZnH})_{12}$	
ΔE_{int}	-542.9		-597.8		-589.4	
ΔE_{Pauli}	249.9		352.3		385.5	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	-39.0	(4.9%)	-112.9	(11.9%)	-148.0	(15.2%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-753.8	(95.1%)	-837.2	(88.1%)	-826.9	(84.8%)
$\Delta E(1\alpha)^{[b]}$	-37.0	(s; 0.702)	-42.9	(s; 0.672)	-31.1	(s; 0.634)
$\Delta E(2\alpha)^{[b]}$	+44.5	(d; 0.558)	+17.2	(d; 0.507)	+9.9	(d; 0.518)
$\Delta E(3\alpha)^{[b]}$	+44.5	(d; 0.557)	+17.2	(d; 0.506)	+9.9	(d; 0.518)
$\Delta E(4\alpha)^{[b]}$	+44.5	(d; 0.557)	+17.2	(d; 0.506)	+9.9	(d; 0.518)
$\Delta E(5\alpha)^{[b]}$	+44.5	(d; 0.557)	+17.2	(d; 0.506)	+9.9	(d; 0.518)
$\Delta E(6\alpha)^{[b]}$	+44.5	(d; 0.557)	+17.2	(d; 0.506)	+9.9	(d; 0.518)
$\Delta E(7\alpha)^{[b]}$	-16.6	(p; 0.141)	-14.4	(p; 0.133)	-15.5	(p; 0.142)
$\Delta E(8\alpha)^{[b]}$	-16.6	(p; 0.141)	-14.4	(p; 0.133)	-15.5	(p; 0.142)
$\Delta E(9\alpha)^{[b]}$	-16.6	(p; 0.141)	-14.4	(p; 0.133)	-15.5	(p; 0.142)
$\Delta E(1\beta)^{[b]}$	-140.9	(d; 0.802)	-136.2	(d; 0.798)	-120.4	(d; 0.765)
$\Delta E(2\beta)^{[b]}$	-140.9	(d; 0.802)	-136.2	(d; 0.798)	-120.3	(d; 0.765)
$\Delta E(3\beta)^{[b]}$	-140.9	(d; 0.802)	-136.1	(d; 0.797)	-120.3	(d; 0.765)
$\Delta E(4\beta)^{[b]}$	-140.9	(d; 0.802)	-136.1	(d; 0.797)	-120.3	(d; 0.765)
$\Delta E(5\beta)^{[b]}$	-140.9	(d; 0.802)	-136.0	(d; 0.797)	-120.3	(d; 0.765)
$\Delta E(6\beta)^{[b]}$	-23.7	(s; 0.190)	-21.7	(s; 0.191)	-33.7	(s; 0.268)
$\Delta E(7\beta)^{[b]}$	-15.1	(p; 0.141)	-12.8	(p; 0.133)	-13.5	(p; 0.142)
$\Delta E(8\beta)^{[b]}$	-15.1	(p; 0.141)	-12.8	(p; 0.133)	-13.5	(p; 0.142)
$\Delta E(9\beta)^{[b]}$	-15.1	(p; 0.141)	-12.7	(p; 0.133)	-13.5	(p; 0.142)
$\sum \Delta E(s)^{[c]}$	-60.7	(8.1%)	-64.6	(7.7%)	-64.8	(7.8%)
$\sum \Delta E(d)^{[c]}$	-482.0	(63.9%)	-594.6	(71.0%)	-552.1	(66.8%)
$\sum \Delta E(p)^{[c]}$	-95.1	(12.6%)	-81.5	(9.7%)	-87.0	(10.5%)
Rest ^[c]	-116.0	(15.4%)	-96.5	(11.5%)	-123.0	(14.9%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[c] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

Tabelle A.25: Ergebnisse der EDA-NOCV von $[M(\text{ZnH})_{12}]^{3+}$ ($M = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$) mit BP86/TZ2P+. Die Fragmente sind M^{3+} ($d^{5\alpha}s^{1\alpha}$) und $(\text{ZnH})_{12}$ ($a_g^{1\beta}h_g^{5\beta}$) in I_h -Symmetrie. Energien in kcal/mol.

	$\text{Co}^{3+} + (\text{ZnH})_{12}$		$\text{Rh}^{3+} + (\text{ZnH})_{12}$		$\text{Ir}^{3+} + (\text{ZnH})_{12}$	
ΔE_{int}	-1193.1		-1113.2		-1027.5	
ΔE_{Pauli}	197.3		283.6		324.7	
$\Delta E_{\text{elstat}}^{[a]}$	+58.6	(-4.2%)	+0.8	(-0.1%)	-31.2	(2.3%)
$\Delta E_{\text{orb}}^{[a]}$	-1449.0	(104.2%)	-1397.5	(100.1%)	-1320.9	(97.7%)
$\Delta E(1\alpha)^{[b]}$	+10.4	(s; 0.761)	-5.3	(s; 0.726)	+2.9	(s; 0.670)
$\Delta E(2\alpha)^{[b]}$	+74.4	(d; 0.508)	+34.6	(d; 0.458)	+27.5	(d; 0.470)
$\Delta E(3\alpha)^{[b]}$	+74.4	(d; 0.508)	+34.6	(d; 0.458)	+27.4	(d; 0.470)
$\Delta E(4\alpha)^{[b]}$	+74.3	(d; 0.508)	+34.6	(d; 0.458)	+27.4	(d; 0.470)
$\Delta E(5\alpha)^{[b]}$	+74.2	(d; 0.508)	+34.5	(d; 0.458)	+27.4	(d; 0.470)
$\Delta E(6\alpha)^{[b]}$	+74.2	(d; 0.508)	+34.5	(d; 0.458)	+27.4	(d; 0.470)
$\Delta E(7\alpha)^{[b]}$	-26.5	(p; 0.165)	-22.8	(p; 0.155)	-24.8	(p; 0.166)
$\Delta E(8\alpha)^{[b]}$	-26.5	(p; 0.164)	-22.8	(p; 0.155)	-24.8	(p; 0.166)
$\Delta E(9\alpha)^{[b]}$	-26.5	(p; 0.164)	-22.8	(p; 0.155)	-24.8	(p; 0.166)
$\Delta E(1\beta)^{[b]}$	-289.4	(d; 0.869)	-245.7	(d; 0.866)	-213.5	(d; 0.840)
$\Delta E(2\beta)^{[b]}$	-289.3	(d; 0.869)	-245.7	(d; 0.866)	-213.4	(d; 0.840)
$\Delta E(3\beta)^{[b]}$	-289.3	(d; 0.869)	-245.6	(d; 0.866)	-213.5	(d; 0.840)
$\Delta E(4\beta)^{[b]}$	-289.1	(d; 0.869)	-245.6	(d; 0.866)	-213.5	(d; 0.840)
$\Delta E(5\beta)^{[b]}$	-289.1	(d; 0.868)	-245.6	(d; 0.866)	-213.4	(d; 0.840)
$\Delta E(6\beta)^{[b]}$	-44.1	(s; 0.230)	-38.3	(s; 0.224)	-57.7	(s; 0.311)
$\Delta E(7\beta)^{[b]}$	-25.1	(p; 0.165)	-21.2	(p; 0.155)	-22.7	(p; 0.166)
$\Delta E(8\beta)^{[b]}$	-25.1	(p; 0.164)	-21.2	(p; 0.155)	-22.7	(p; 0.166)
$\Delta E(9\beta)^{[b]}$	-25.1	(p; 0.164)	-21.2	(p; 0.155)	-22.7	(p; 0.166)
$\sum \Delta E(s)^{[c]}$	-33.7	(2.3%)	-43.6	(3.1%)	-54.8	(4.1%)
$\sum \Delta E(d)^{[c]}$	-1074.1	(74.1%)	-1055.4	(75.5%)	-930.2	(70.4%)
$\sum \Delta E(p)^{[c]}$	-154.8	(10.7%)	-132.0	(9.4%)	-142.5	(10.8%)
Rest ^[c]	-186.4	(12.9%)	-166.5	(11.9%)	-193.4	(14.6%)

[a] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten attraktiven Wechselwirkungen $\Delta E_{\text{elstat}} + \Delta E_{\text{orb}}$.

[b] In Klammern ist die Symmetrie jenes Atomorbitals des Zentralatoms mit den größten Beiträgen an der NOCV-Deformationsdichte und die Beträge $|\nu_{\pm i}|$ der Eigenwerte des NOCV-Paares angegeben.

[c] Die Werte in Klammern entsprechen dem Anteil an den gesamten Orbitalwechselwirkungen ΔE_{orb} .

B Kartesische Koordinaten

Kartesische Koordinaten aller in dieser Arbeit besprochenen Verbindungen sowie deren berechnete Energien befinden sich auf der beigelegten CD-ROM.